



TUGAS AKHIR - TF091381

**PENGARUH PENAMBAHAN GARAM [NaCl] PADA
PERTUMBUHAN NANOPARTIKEL TiO_2 RUTILE
DARI PREKURSOR TiCl_3**

HERNY ARIESTA BUDIARTI

NRP. 2410 100 093

Dosen Pembimbing

Dr.-Ing. Doty DewiRisanti, S.T., M.T.

Dyah Sawitri, S.T., M.T.

JURUSAN TEKNIK FISIKA

Fakultas Teknologi Industri

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya 2014



FINAL PROJECT - TF091381

EFFECT OF SALT [NaCl] ADDITION ON THE GROWTH OF RUTILE TiO_2 NANOPARTICLE FROM TiCl_3 PRECURSOR

HERNY ARIESTA BUDIARTI

NRP. 2410 100 093

Supervisor

Dr.-Ing. Doty DewiRisanti, S.T., M.T.

Dyah Sawitri, S.T., M.T.

DEPARTMENT OF ENGINEERING PHYSICS
Faculty of Industrial Technology
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya 2014

**PENGARUH PENAMBAHAN GARAM [NaCl] PADA
PERTUMBUHAN NANOPARTIKEL TiO_2 RUTILE DARI
PREKURSOR TiCl_3**

TUGAS AKHIR

Oleh :

Herny Ariesta Budiarti

NRP : 2410 100 093

Surabaya, 03 Juni 2014

Mengetahui/Menyetujui

Pembimbing I,

Pembimbing II,

Dr.-Ing. Doty Dewi R., S.T., M.T.

NIPN. 19740903 199802 2 001

Dyah Sawitri, S.T., M.T.

NIPN. 19700101 199512 2 001

**Ketua Jurusan
Teknik Fisika FTI-ITS**

Dr. Ir. Totok Soehartanto, DEA

NIPN. 19650309 199002 1 001

**PENGARUH PENAMBAHAN GARAM [NaCl] PADA
PERTUMBUHAN NANOPARTIKEL TiO_2 RUTILE DARI
PREKURSOR TiCl_3**

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada

Bidang Studi Rekayasa Bahan
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Fisika
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

HERNY ARIESTA BUDIARTI

NRP. 2410 100 093

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr.-Ing. Doty Dewi R., S.T., M.T. (Pembimbing I)
2. Dyah Sawitri, S.T., M.T. (Pembimbing II)
3. Ir. Zulkifli, M.Sc. (Penguji I)
4. Ir. Agung Budiono, M.Eng. (Penguji II)
5. Lizda Johar M., S.T., M.T. (Penguji III)
6. Detak Yan Pratama, S.T., M.Sc. (Penguji IV)
7. Hendra Cordova, S.T., M.T. (Penguji V)
8. Kari Agung W., S.T., M.T. (Penguji VI)

**SURABAYA
JUNI 2014**

PENGARUH PENAMBAHAN GARAM [NaCl] PADA PERTUMBUHAN NANOPARTIKEL TiO_2 RUTILE DARI PREKURSOR TiCl_3

Nama Mahasiswa : Herny Ariesta Budiarti
NRP : 2410 100 093
Jurusan : Teknik Fisika FTI-ITS
Dosen Pembimbing : Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

Abstrak

Telah dilakukan sintesis nanopartikel TiO_2 rutile dari prekursor TiCl_3 menggunakan metode co-precipitation dengan variasi fraksi penambahan NaCl sebesar 0,83, 0,91, dan 0,94. Kemudian endapan dikalsinasi pada temperatur 600°C, 800°C, dan 1000°C selama 5 jam. Setelah diperoleh serbuk TiO_2 kemudian sampel dikarakterisasi menggunakan, XRD, SEM, DSC/TGA, dan BET. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa penambahan NaCl menghasilkan perpaduan fase rutile, anatase, brookite, dan Ti_3O_5 . Ukuran partikel dan fraksi rutile paling besar diperoleh pada fraksi NaCl 0,83 dengan temperatur kalsinasi 1000°C yaitu sebesar 96,72 nm dengan fraksi rutile sebesar 0,87. Berdasarkan hasil karakterisasi DSC/TGA transformasi menjadi fase rutile terjadi pada temperatur ~800°C. Sedangkan hasil karakterisasi SEM menunjukkan bahwa, pengaruh penambahan NaCl pada suasana basa terhadap morfologi TiO_2 tidak terlalu signifikan. Akan tetapi, semakin tinggi temperatur kalsinasi aglomerasi yang terjadi semakin besar. Dari hasil karakterisasi BET menunjukkan bahwa, penambahan NaCl menyebabkan luas permukaan partikel lebih kecil, akan tetapi diameter pori yang dihasilkan lebih besar. Penambahan NaCl paling optimal diperoleh pada fraksi NaCl 0,91 dengan energi aktivasi sebesar 9,20 kJ/mol.

Kata kunci: TiO_2 rutile, TiCl_3 , NaCl, transformasi fase, co-precipitation

EFFECT OF SALT [NaCl] ADDITION ON THE GROWTH OF RUTILE TiO_2 NANOPARTICLE FROM TiCl_3 PRECURSOR

Name : Herny Ariesta Budiarti
NRP : 2410 100 093
Department : Teknik Fisika FTI-ITS
Supervisor : Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

Abstract

Nanoparticle rutile TiO_2 has been synthesized by co-precipitation method with salt addition. The NaCl fraction studied were 0.83, 0.91, and 0.94. The solution was calcined at 600°C , 800°C , and 1000°C for 5 hours. The obtained TiO_2 powder was characterized by XRD, SEM, DSC/TGA, and BET. The XRD result shows that salt addition produces the mixtures of rutile, anatase, brookite, and Ti_3O_5 . The maximum particle size and fraction of rutile obtained were 96.720 nm and 0.87, respectively, for fraction of NaCl of 0.83 at 1000°C . Based on the DCS/TGA characterization, the anatase-to-rutile transformation was occurred at $\sim 800^\circ\text{C}$. In general, the morphology of TiO_2 as observed through SEM does not change considerably by addition of NaCl. However, for higher calcination temperatures the particle agglomeration became bigger. The significant effect of NaCl addition is the reduction of surface area and the increase in pore diameter. From these result it was found that the maximum allowable of NaCl addition is 0.91 fraction whose energy activation being the lowest among other studied fractions, i.e. 9.20 kJ/mol.

Keywords: rutile TiO_2 , TiCl_3 , NaCl, phase transformation, co-precipitation

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas limpahan rahmat dan hidayah-Nya serta shalawat dan salam kepada Nabi Muhammad SAW sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir yang berjudul **“Pengaruh Penambahan Garam [NaCl] pada Pertumbuhan Nanopartikel TiO₂ Rutile dari Prekursor TiCl₃”**. Penulis telah banyak mendapatkan bantuan dari berbagai pihak dalam menyelesaikan Tugas Akhir ini. Untuk itu penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Dr. Ir. Totok Soehartanto, DEA, selaku Ketua Jurusan Teknik Fisika ITS dan Bapak Ir. Zulkifli, MSc., selaku dosen wali penulis serta kepala Laboratorium Rekayasa Bahan yang telah sabar memberikan dukungan, bimbingan, serta ilmu yang sangat bermanfaat.
2. Ibu Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T. dan Ibu Dyah Sawitri, S.T., M.T. selaku dosen pembimbing yang senantiasa memberikan motivasi, bimbingan dan arahan dalam menyelesaikan Tugas Akhir ini.
3. Bapak dan Ibu dosen Teknik Fisika yang telah memberikan ilmu selama kuliah.
4. Bapak Ruri Agung Wahyuono, S.T., M.T. yang dengan sabar telah memberi arahan kepada penulis untuk menyelesaikan Tugas Akhir ini
5. Mbak Iis yang telah banyak membantu dalam proses karakterisasi sampel.
6. Bapak Heru Sutrisno, Ibu Tatik Hariyani, adek Hernita Septiandari, adek Herta Tri Meilantika dan seluruh keluarga tercinta yang senantiasa memberikan motivasi dan do'a.
7. Laboratorium Energi LPPM ITS, Laboratorium XRD, SEM dan DSC/TGA Jurusan Teknik Material dan Metalurgi serta Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia yang telah membantu melakukan serangkaian pengujian dalam Tugas Akhir ini.

8. Teman-teman seperjuangan dalam mengerjakan Tugas Akhir bidang Rekayasa Bahan, Putri, Bob, Bibit, Riris, Iqbal, mas Edo, mas Uki, mas Faisal, mas Leo, mas Farhan, mas Syaiful, mas Ewing, mas Dimas, mas Oka dan mas Fendy .
9. Ryan, Nuky, Ike, Ica yang selalu memberikan motivasi dan setia mendengarkan keluh kesah penulis.
10. Teman-teman asisten Laboratorium Pengukuran Fisis, Ulfa, Evan, Susilo, Gege, Hafiez, Widy, Aulia, Riza dan Gyan.
11. Icha, Kiki, Renda, Deni, Hendrik serta teman-teman angkatan 2010 lainnya yang tidak bisa penulis sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari bahwa penulisan laporan Tugas Akhir ini tidaklah sempurna. Oleh karena itu sangat diharapkan kritik dan saran yang membangun dari semua pihak sehingga mencapai sesuatu yang lebih baik lagi. Penulis juga berharap semoga laporan ini dapat menambah wawasan yang bermanfaat bagi pembacanya.

Surabaya, 03 Juni 2014

Penulis.

DAFTAR ISI

	Halaman
Halaman Judul	i
Lembar Pengesahan.....	iii
Abstrak	v
Kata Pengantar	vii
Daftar Isi	ix
Daftar Gambar	xi
Daftar Tabel.....	xv
 Bab I. Pendahuluan.....	 1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Permasalahan.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan	3
 Bab II. Tinjauan Pustaka	 5
2.1 Nanopartikel Titanium Dioksida (TiO ₂)	5
2.2 Prekursor TiCl ₃	8
2.3 Sintesis TiO ₂	9
2.4 Transformasi Fase TiO ₂	10
2.5 Pengaruh Penambahan NaCl	14
 Bab II. Tinjauan Pustaka.....	 23
3.1 Diagram Alir Penelitian	23
3.2 Persiapan Alat dan Bahan	24
3.3 Sintesi TiO ₂ rutile dengan Metode <i>Co-Precipitation</i>	25
3.4 Karakterisasi TiO ₂	27
 Bab IV. Analisa Data dan Pembahasan.....	 35
4.1 Hasil dan Analisa Pengujian XRD	35
4.2 Hasil dan Analisa Pengujian DSC/TGA	43
4.3 Hasil dan Analisa Pengujian SEM	47
4.4 Hasil dan Analisa Pengujian BET	51
4.5 Pembahasan	54

Bab V. Kesimpulan	59
Daftar Pustaka	61
Lampiran A (JCPDS 00-021-1272).....	65
Lampiran B (JCPDS 00-021-1276).....	69
Lampiran C (JCPDS 00-029-1360).....	73
Lampiran D (JCPDS 00-009-0309).....	77
Lampiran E (IUPAC Classification of Adsorption Isotherms).....	81

DAFTAR GAMBAR

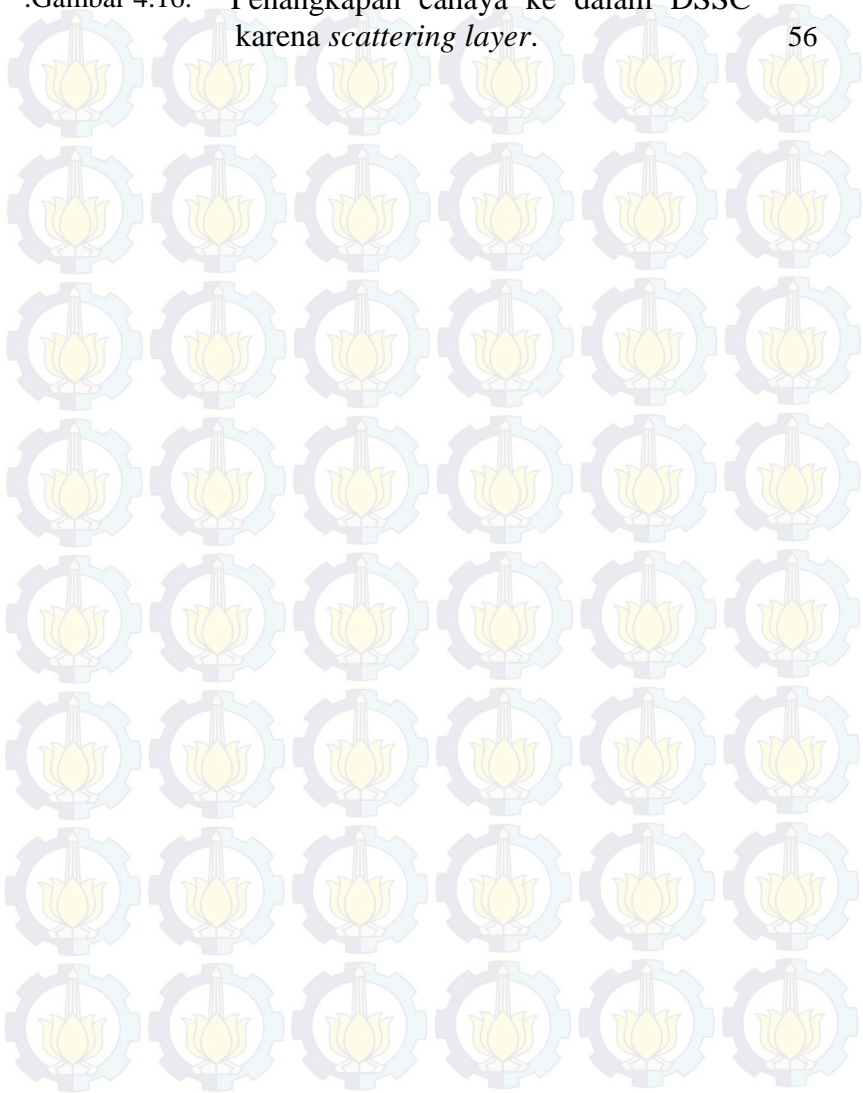
	Hal
Gambar 2.1.	Geometri unit sel fase (a) rutile, (b) anatase, dan (c) brookite. 6
Gambar 2.2.	Peta tekanan-temperatur dari teknik pemrosesan bahan. 9
Gambar 2.3.	Reaksi pembentukan rutile, anatase, dan brookite dari oktahedral kompleks. 10
Gambar 2.4.	Grafik DTA serbuk gel TiO_2 , dengan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. 12
Gambar 2.5.	Grafik analisis termal sampel brookite murni, dengan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. 13
Gambar 2.6.	Pola XRD dari padatan hasil termolisis TiCl_4 dalam larutan NaCl pada 100°C dalam oven selama 48 jam. 14
Gambar 2.7.	Pengaruh variasi penambahan NaCl terhadap fraksi brookite. 16
Gambar 2.8.	Pola XRD pada konsentrasi NaCl yang berbeda. 17
Gambar 2.9.	Hasil karakterisasi SEM setelah dikalsinasi 3 jam (a) dengan penambahan 10M NaCl (b) tanpa penambahan NaCl . 18
Gambar 2.10.	Hasil karakterisasi SEM TiO_2 hasil sintesis dengan variasi konsentrasi NaCl (a) 0 M, (b) 7 M, (c) 8 M, (d) 9 M, (e) 10 M, dan (f) 11 M. 19
Gambar 2.11.	Hasil karakterisasi XRD TiO_2 hasil sintesis dengan variasi konsentrasi NaCl ($\text{pH} = 3$). 20
Gambar 2.12.	Hasil karakterisasi XRD TiO_2 hasil sintesis dengan variasi pH (a) $\text{pH} = 3$, (b) $\text{pH} = 4$, (c) $\text{pH} = 5$, (d) $\text{pH} = 7$, (e) $\text{pH} = 10$, dan (f) $\text{pH} = 13$. 20
Gambar 2.13.	Hasil karakterisasi SEM TiO_2 hasil sintesis dengan variasi pH (a) $\text{pH} = 3$, (b) $\text{pH} = 4$,

	(c) pH = 5, (d) pH = 7, (e) pH = 10, dan (f) pH = 13.	21
Gambar 3.1.	Skema diagram alir penelitian Tugas Akhir.	24
Gambar 3.2.	Bahan untuk sintesis TiO ₂ .	24
Gambar 3.3.	Alat yang digunakan untuk sintesis TiO ₂ .	25
Gambar 3.4.	Langkah I sintesis dengan metode <i>co-precipitation</i> .	25
Gambar 3.5.	Langkah II sintesis dengan metode <i>co-precipitation</i> .	26
Gambar 3.6.	Langkah III sintesis dengan metode <i>co-precipitation</i> .	26
Gambar 3.7.	(a) Diagram skematik pengujian XRD (b) X'Pert PRO PANalytical.	27
Gambar 3.8.	Ilustrasi perhitungan FWHM pada salah satu puncak.	29
Gambar 3.9.	(a) Diagram skematik alat DSC/TGA (b) Mettler Toledo.	31
Gambar 3.10.	(a) Diagram skematik SEM (b) INSPECT S50	32
Gambar 3.11.	Quantachrome NOVA 1200e.	34
Gambar 4.1.	Hasil karakterisasi XRD pada temperatur kalsinasi 600°C selama 5 jam.	35
Gambar 4.2.	Hasil karakterisasi XRD pada temperatur kalsinasi 800°C selama 5 jam.	36
Gambar 4.3.	Hasil karakterisasi XRD pada temperatur kalsinasi 1000°C selama 5 jam.	37
Gambar 4.4.	Kurva pengaruh temperatur kalsinasi terhadap ukuran partikel rutil.	40
Gambar 4.5.	Kurva pengaruh fraksi NaCl terhadap ukuran partikel rutil.	41

Gambar 4.6.	Kurva pengaruh penambahan NaCl terhadap fraksi rutile.	42
Gambar 4.7.	Diagram Arrhenius.	43
Gambar 4.8.	Hasil karakterisasi DSC/TGA pada temperatur kalsinasi 600°C (a) karakterisasi DSC (b) karakterisasi TGA.	44
Gambar 4.9.	Hasil karakterisasi DSC/TGA pada temperatur kalsinasi 800°C (a) karakterisasi DSC (b) karakterisasi TGA.	45
Gambar 4.10.	Hasil karakterisasi DSC/TGA pada temperatur kalsinasi 1000°C (a) karakterisasi DSC (b) karakterisasi TGA.	46
Gambar 4.11.	Hasil karakterisasi SEM pada temperatur kalsinasi 600°C dengan variasi fraksi penambahan NaCl (a) 0,83 (b) 0,91 (c) 0,94.	48
Gambar 4.12.	Hasil karakterisasi SEM pada temperatur kalsinasi 800°C dengan variasi fraksi penambahan NaCl (a) 0,83 (b) 0,91 (c) 0,94.	49
Gambar 4.13.	Hasil karakterisasi SEM pada temperatur kalsinasi 1000°C dengan variasi fraksi penambahan NaCl (a) 0,83 (b) 0,91 (c) 0,94.	50
Gambar 4.14.	Hasil uji BET pada temperatur kalsinasi 600°C (a) tanpa penambahan NaCl, (b) dengan penambahan fraksi NaCl 1:5.	52
Gambar 4.15.	Hasil uji BET pada temperatur kalsinasi 1000°C (a) tanpa penambahan NaCl (b)	

dengan penambahan fraksi NaCl 1:5. 53

.Gambar 4.16. Penangkapan cahaya ke dalam DSSC
karena *scattering layer*. 56



DAFTAR TABEL

	Hal
Tabel 2.1. Parameter Kisi Kristal Anatase dan Rutile	7
Tabel 2.2. Sifat Fisika dan Kimia TiCl_3	8
Tabel 2.3. Komposisi Fase TiO_2 pada Variasi Penambahan NaCl dan Molaritas TiCl_4	15
Tabel 2.4. Pengaruh Variasi Penambahan NaCl terhadap Fraksi Rutile dan Brookite serta Luas Permukaan Nanopartikel	15
Tabel 4.1. Hasil Perhitungan Ukuran Partikel dan Fraksi Fase.	38
Tabel 4.2. Hasil Perhitungan Nilai PDI (<i>Polydispersity Index</i>)	51
Tabel 4.3. Data Hasil Pengujian BET	54

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seiring dengan perkembangan teknologi menyebabkan kebutuhan akan energi juga semakin meningkat. Akan tetapi, sampai saat ini sebagian besar kebutuhan energi kita masih dipenuhi oleh sumber energi fosil yang semakin menipis. Hal ini menjadi suatu dorongan untuk mengembangkan sumber energi terbarukan dan ramah lingkungan. Sel surya merupakan salah satu solusi yang tepat untuk mengatasi krisis energi di Indonesia, dimana secara geografis Indonesia terletak di daerah garis khatulistiwa yang memungkinkan mendapat paparan sinar matahari sepanjang tahun. Sel surya *multijunction device* yang terbuat dari bahan InGaP/GaAs/InGaAs efisiensinya mampu mencapai $37,7 \pm 1,2\%$ (Green, dkk., 2013). Namun, sel surya jenis ini menggunakan material yang tidak dapat diperbaharui dan proses pembuatan yang sulit, sehingga harganya menjadi mahal.

Pada tahun 1991, Grätzel dan O'Regan mulai mengembangkan jenis sel surya baru dengan biaya produksi rendah dan memiliki efisiensi tinggi, yaitu *Dye-Sensitized Solar Cell* atau yang saat ini lebih dikenal dengan DSSC (O'Regan dan Grätzel, 1991). DSSC tersusun dari beberapa komponen antara lain, semikonduktor oksida, lapisan *dye*, elektrolit, dan kaca konduksi elektroda lawan. Terdapat beberapa penelitian yang selama ini dilakukan dalam mengembangkan DSSC antara lain pada bidang *panchromatic sensitizer*, *dye* organik, *film* oksida *mesoporous*, tegangan sel dan efisiensi konversi melalui rekayasa molekul antarmuka, stabilitas performansi *photovoltaic*, dan *Solid-state* DSSC (Grätzel, 2003). Pada DSSC cahaya matahari akan diserap oleh molekul pewarna yang sudah diserap oksida semikonduktor mesopori untuk membangkitkan elektron bebas. Oleh karena itu, akan lebih efektif untuk mengembangkan semikonduktor yang optimal dari-pada memperluas range penyerapan cahaya (Liao, dkk.; Wang, dkk.; Wu, dkk.; Du, dkk.; dalam Rui, dkk., 2012). Akan tetapi, sebagian besar DSSC masih

menggunakan TiO_2 fase anatase saja sebagai semikonduktor oksidanya. Padahal penggunaan TiO_2 fase rutile sebagai scattering layer dapat meningkatkan efisiensi DSSC sebesar ~1% (Huang, 2010)

Dengan beberapa kelebihan yang dimiliki oleh TiO_2 fase rutile seperti memiliki indeks bias yang tinggi, penelitian berkembang ke arah pencarian karakteristik TiO_2 rutile yang paling optimal sebagai *scattering layer* untuk DSSC. Dimana efisiensi *light-scattering* berkorelasi dengan ukuran partikel *scattering* yang bergantung pada panjang gelombang cahaya yang masuk ke dalam DSSC. Berdasarkan simulasi komputer, ukuran partikel yang optimum sekitar 250-300 nm (Ferber dalam Yu, dkk., 2010). Sedangkan, eksperimen yang dilakukan oleh Hore, dkk. ukuran partikel paling optimum sebagai *back scatterers* sebesar 100 nm-1,4 μm , dimana secara umum semakin besar ukuran partikel maka efisiensi yang diperoleh juga semakin tinggi (Hore, dkk., 2005).

Beberapa penelitian dengan berbagai metode telah dilakukan untuk mensintesis TiO_2 rutile antara lain, *submicrometer-scale rectangular parallelepiped* TiO_2 rutile menggunakan metode *hydrothermal* dari prekursor larutan TiCl_3 0,15 M dan NaCl 10 M menghasilkan rutile dengan ukuran kristal lebar 150-250 nm dan panjang 3-4 μm (Hosono, dkk., 2004). *Nanocrystalline* TiO_2 rutile disintesis menggunakan metode SSM (*Solid State Metathesis*) prekursor dari TiCl_3 dan Na_2O_2 menghasilkan rutile dengan ukuran kristal 80 nm (Parera, dkk., 2006). *Nanorod* TiO_2 rutile menggunakan metode *template-assisted sol-gel* dari prekursor titanium tetraisopropoxide, acetylacetone, ethyl alcohol, dan *deionized water* menghasilkan rutile dengan ukuran kristal rata-rata diameter 100 nm dan panjang dalam orde micrometer (Attar, dkk., 2008). Serta *nanorod microspheres* menggunakan metode *salt-assisted hydrothermal* dari prekursor TiCl_4 , NaCl, dan air suling menghasilkan rutile dengan diameter 500-700 nm dan luas permukaan 63,7 m^2/g (Rui, dkk., 2012).

Dalam beberapa penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur kalsinasi dan

semakin lama waktu pemanasan akan menghasilkan ukuran kristal yang semakin besar. Selain itu, penambahan NaCl akan meningkatkan diameter dan *density* nanorod TiO₂ (Dong, dkk., 2011). Oleh karena itu, pada penelitian ini akan disintesis TiO₂ rutile dengan metode *co-precipitation* untuk beberapa variasi temperatur pemanasan dan variasi penambahan NaCl.

1.2 Rumusan Permasalahan

Ukuran kristal nanopartikel TiO₂ dapat dipengaruhi beberapa faktor seperti pH, temperatur dan waktu kalsinasi. Pada penelitian ini, variabel yang akan diteliti yaitu pengaruh penambahan NaCl pada sintesis nanopartikel TiO₂ rutile pada beberapa variasi temperatur kalsinasi terhadap ukuran kristal.

1.3 Batasan Masalah

Adapun batasan masalah dalam penelitian ini antara lain:

- Variasi fraksi penambahan NaCl yaitu 0,83, 0,91, dan 0,94.
- Kalsinasi TiO₂ dilakukan dengan variasi temperatur 600°C , 800°C dan 1000°C , dengan waktu kalsinasi 5 jam.

1.4 Tujuan

Tujuan utama dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh penggunaan NaCl terhadap ukuran kristal pada sintesis nanopartikel TiO₂ rutile, serta temperatur kalsinasi optimal yang menghasilkan nanopartikel TiO₂ dengan ukuran kristal yang paling besar. Mengetahui ukuran pori nanopartikel TiO₂ rutile hasil sintesis.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Nanopartikel Titanium Dioksida (TiO₂)

Berdasarkan ISO TS 800 04-1 material nano dapat didefinisikan sebagai, material dengan satu atau beberapa dimensi eksternal pada skala nano atau memiliki struktur internal maupun struktur permukaan pada skala nano. Dimana skala nano merupakan ukuran yang berkisar antara 1 nm sampai 100 nm (Lövestam, dkk., 2010).

Material nano dapat diklasifikasikan menjadi empat kategori yaitu:

- material nano nol dimensi
- material nano dua dimensi
- material nano tiga dimensi
- material nano khusus

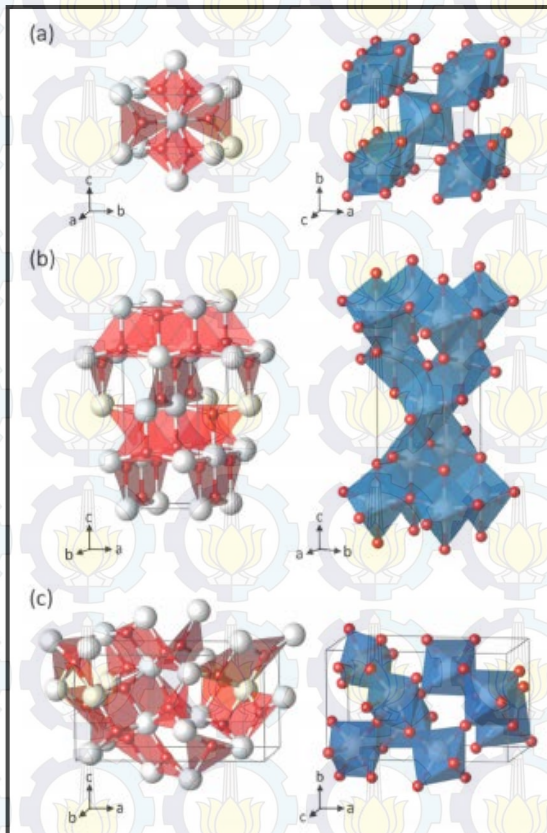
Adapun beberapa material yang termasuk dalam material nano khusus antara lain *carbon fullerene*, *carbon nanotube*, dan material nano mesopori.

IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) membagi material nano mesopori menjadi tiga jenis berdasarkan besar diameter pori yang dimiliki oleh material tersebut, yaitu:

- material mikropori : material dengan diameter pori kurang dari 2 nm
- material mesopori : material dengan diameter pori antara 2-50 nm
- material makropori : material dengan diameter pori lebih dari 50 nm

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan salah satu nanopartikel mesopori yang paling menarik untuk diteliti, karena memiliki sifat optik, dielektrik, dan katalis yang sangat baik. Hal ini menjadikan TiO₂ memiliki aplikasi yang luas dalam berbagai dibidang antara lain sebagai DSSC, fotokatalis, sensor, dan pigmen pada cat.

TiO₂ memiliki tiga jenis fase natural yaitu fase anatase ($I4_1/amd$), rutile ($P4_2/mnm$), dan brookite ($Pbca$), serta lima fase sintesis yaitu fase TiO₂-B ($C2/m$), TiO₂-R ($Pbnm$), TiO₂-H ($I4/m$), TiO₂-II ($Pbcn$), dan TiO₂-III ($p2_1/c$) (Deng dan Wang dalam Zhao, dkk., 2009). Dari ketiga fase natural, anatase merupakan fase yang paling stabil pada ukuran partikel < 4,9 nm, brookite stabil pada ukuran partikel 4,9-30 nm, dan rutile stabil untuk ukuran partikel > 30 nm (Zhu, dkk., 2005).



Gambar 2.1. Geometri unit sel fase (a) rutile, (b) anatase, dan (c) brookite (Wyckoff, dkk., Horn, dkk., Hermann, dkk. dalam Landmann, dkk., 2012).

Berdasarkan gambar 2.1. dapat diketahui bahwa dalam ketiga fase naturalnya, terdapat tiga atom titanium yang mengelilingi setiap atom oksigen dan enam atom oksigen yang mengelilingi setiap atom titanium. Atom oksigen yang mengelilingi setiap atom titanium berbentuk oktahedron terdistorsi. Distorsi terbesar terjadi pada fase brookite, dimana brookite memiliki struktur kristal yang paling tidak stabil dan umum. Rutile memiliki sistem kristal *tetragonal*, anatase memiliki sistem kristal *slender tetragonal prisms*, dan brookite memiliki sistem kristal *flat orthorhombic plates*. Fase anatase dan rutile sama-sama memiliki bentuk kristal tetragonal, akan tetapi keduanya berbeda pada distorsi dan pola susunan oktahedralnya. Untuk fase rutile setiap oktahedron dikelilingi oleh sepuluh oktahedron tetangga, sedangkan anatase setiap oktahedronnya hanya dikelilingi oleh delapan oktahedron tetangga.

Nanopartikel TiO_2 merupakan kristal padat, tidak berwarna/putih/hitam, tidak berbau, dan tidak berasa, yang memiliki berat molekul 79,88, dengan berat jenis 3,84-4,26 g/cm³, serta titik didih 2500-3000°C dan titik lebur 1825-1850°C. TiO_2 tidak larut dalam air, asam sulfat encer, pelarut organik, air dingin, asam hidroklorida, dan asam nitrat. Tetapi larut dalam asam sulfat pekat panas, asam hidrofluorida, dan alkali (MSDS). Ketiga bentuk natural TiO_2 memiliki nilai indeks bias yang tinggi yaitu, 2,9467 (rutile), 2,5688 (anatase), dan 2,809 (brookite) (Diebold, 2002). Di bawah ini merupakan parameter kisi masing-masing fase titanium dioksida.

Tabel 2.1. Parameter Kisi Kristal Anatase dan Rutile (ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html).

	Rutile	Anatase	Brookite
Bentuk Kristal	Tetragonal	Tetragonal	Orthorombic
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184
b(Å)	-	-	5.447
c(Å)	2.9533	9.5146	5.145

2.2 Prekursor TiCl_3

Prekursor merupakan suatu bahan kimia yang menjadi bahan dasar untuk mensintesis material lainnya. Adapun beberapa kriteria yang harus dimiliki oleh prekursor antara lain, reaktif, mudah berubah menjadi zat lain, dan mudah menjadi radikal jika diberi perlakuan termal maupun akibat proses kimiawi. Prekursor yang sering digunakan untuk mensintesis TiO_2 adalah TiCl_3 , TiCl_4 , dan TiBr_4 .

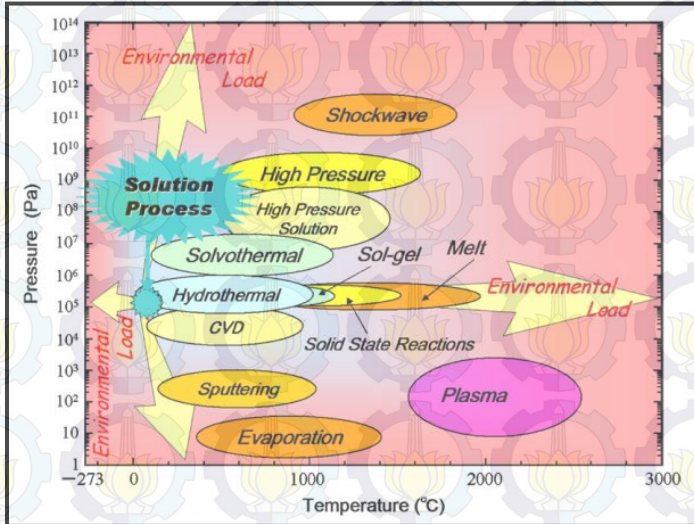
Jenis prekursor titanium dioksida yang digunakan akan mempengaruhi morfologi TiO_2 yang dihasilkan, seperti luas spesifik permukaan, tingkat kristalinitas, dan ukuran kristalit produk. Sehingga secara tidak langsung pemilihan prekursor akan mempengaruhi sifat dan kinerja TiO_2 dalam aplikasinya (Yong, dkk. dalam Adi, 2012). TiCl_3 merupakan prekursor yang paling banyak digunakan untuk mensintesis TiO_2 karena ketersediaannya di Indonesia yang banyak. Tabel 2.2 merupakan sifat fisika dan kimia dari TiCl_3 .

Tabel 2.2. Sifat Fisika dan Kimia TiCl_3 (MSDS).

No.	Sifat	Ket.
1.	Massa atom relatif	154,225 (g/mol)
2.	Kelarutan dalam air	Larut (25 °C)
3.	Densitas	1,12 g/cm ³ (20 °C)
4.	pH	< - 1 (H_2O , 20 °C) (tidak encer)
5.	Titik Lebur	425

2.3 Sintesis TiO_2

TiO_2 dapat disintesis dengan berbagai metode seperti *co-precipitasi*, hidrotermal, solvothermal, sol-gel, oksidasi langsung, CVD, elektrodeposisi, sonokimia, dan gelombang mikro. Gambar 2.2. merupakan kondisi P-T untuk beberapa teknik pemrosesan bahan.



Gambar 2.2. Peta tekanan-temperatur dari teknik pemrosesan bahan (Yoshimura, M, dkk., 2000 dalam Byrappa, K, dkk., 2007).

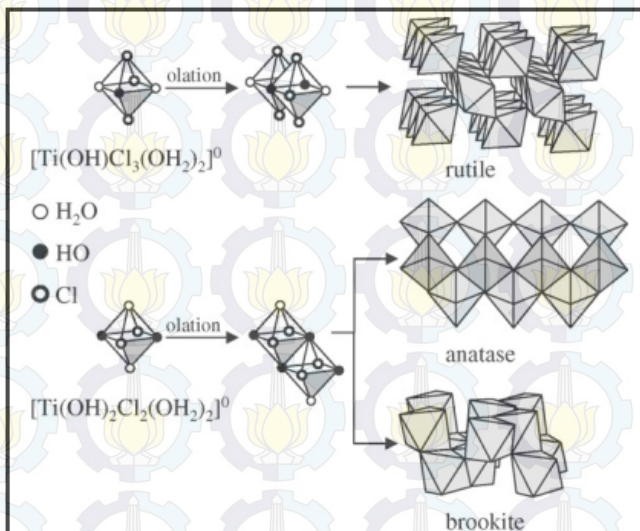
Metode *co-precipitation* merupakan suatu metode yang digunakan untuk mensintesis senyawa anorganik termasuk nanopartikel yang menggunakan prinsip pengendapan lebih dari satu substansi secara bersama-sama ketika melewati titik jenuhnya. Adapun macam-macam bentuk pengendapan yang dihasilkan, antara lain:

- Adsorpsi permukaan, dimana zat pengotor teradsorpsi atau terserap pada permukaan endapan, peristiwa ini dapat terjadi pada endapan berbentuk gel karena memiliki luas permukaan yang besar.

- Inklusi isomorph, zat pengotor masuk kedalam kisi hablur endapan dan membentuk hablur campuran.
- Inklusi tak isomorph, zat pengotor larut dalam endapan dan membentuk lapisan endapan.
- Oklusi, zat pengotor terperangkap dalam hablur endapan.

2.4 Transformasi Fase TiO_2

Titanium dioksida memiliki tiga fase natural yaitu, anatase, rutile, dan brookite. Pembentukan ketiga fase tersebut bergantung pada jenis oktahedral kompleks penyusunya, sesuai dengan tingkat keasaman dan konsentrasi Cl^- dalam larutan.



Gambar 2.3. Reaksi pembentukan rutile, anatase, dan brookite dari oktahedral kompleks (Paola, dkk., 2008).

Berdasarkan Gambar 2.3. dapat diketahui bahwa fase rutile berasal dari prekursor $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{OH}_2)_2]^0$, sedangkan anatase dan brookite berasal dari prekursor yang sama yaitu $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$. Ketika pada kondisi kadar asam tinggi, larutan secara umum akan mengandung lebih banyak

$[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{OH}_2)_2]^0$ kompleks. Sebagaimana pada gambar di atas, dimana monomer $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{OH}_2)_2]^0$ dapat bergabung karena tumbukan hanya dengan berbagi tepi ekuator. Sehingga hanya kristalit rutile yang akan terbentuk. Pada larutan HCl yang diencerkan, monomer $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$ dapat membentuk rantai miring yang saling berbagi tepi apikal sehingga kristalit anatase dan brookite dapat diperoleh secara bersama-sama. Dengan meningkatkan waktu termolisis, pH larutan akan menurun dan kristalit anatase berubah menjadi brookite dan rutile merupakan fase yang lebih stabil pada kadar ion H^+ dan Cl^- yang tinggi. Sedangkan pada larutan NaCl, proporsi brookite lebih rendah dalam perpaduan ketiga fase TiO_2 , karena dibutuhkan monomer $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$ dalam jumlah yang banyak untuk membentuk brookite. Sedangkan pada larutan NaCl, konsentrasi Cl^- tinggi dan konsentrasi H^+ rendah menyebabkan ion tytanil TiO^{2+} yang terkandung pada kompleks lebih mendominasi dalam larutan sehingga kondensasi yang berbeda lebih mendorong pembentukan anatase (Paola, dkk., 2008; Nabivanets, dkk. dalam Paola, dkk., 2008)

Menurut Zhu, fase anatase stabil pada ukuran dibawah 4,9 nm, brookite antara 4,9 dan 30 nm, sedangkan rutile akan stabil pada ukuran lebih dari 30 nm. Transformasi fase TiO_2 tergantung pada ukuran butir relatif antara anatase dan brookite. Hubungan antara ukuran butir brookite saat energi bebas brookite dan anatase sama besar dengan ukuran butir anatase dapat ditentukan dengan persamaan di bawah ini (Zhu, dkk., 2005).

$$D_c = \frac{192,55D_a}{5,67D_a + 165,01} \quad (2.1)$$

Keterangan:

- D_c : ukuran butir brookite saat $G_b = G_a$
- D_a : ukuran butir anatase

Ketika nilai $D_b = D_c$, maka energi bebas brookite dan anatase sama besar sehingga brookite dan anatase akan langsung berubah menjadi rutile ketika dipanaskan. Pada saat $D_b > D_c$, energi bebas brookite lebih kecil dari pada anatase maka anatase yang kurang

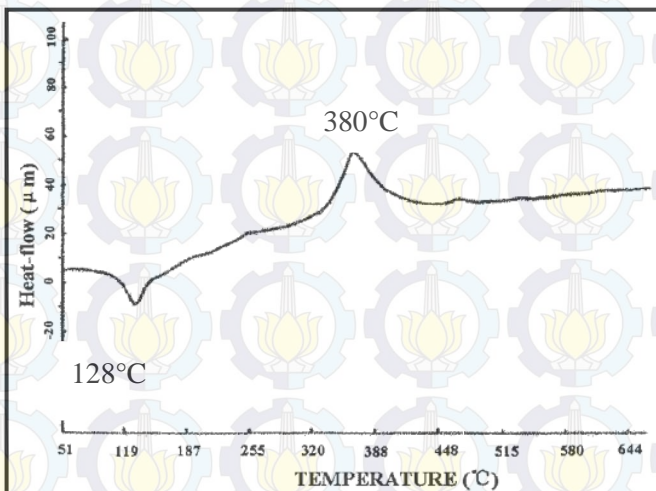
stabil dapat berubah menjadi brookite ketika dipanaskan. Sedangkan jika nilai $D_b < D_c$, maka energi bebas brookite lebih besar dari pada energi bebas anatase dan brookite yang kurang stabil akan berubah menjadi anatase ketika dipanaskan (Zhu, dkk., 2005).

Sehingga transformasi TiO_2 dapat mengikuti skema di bawah ini:



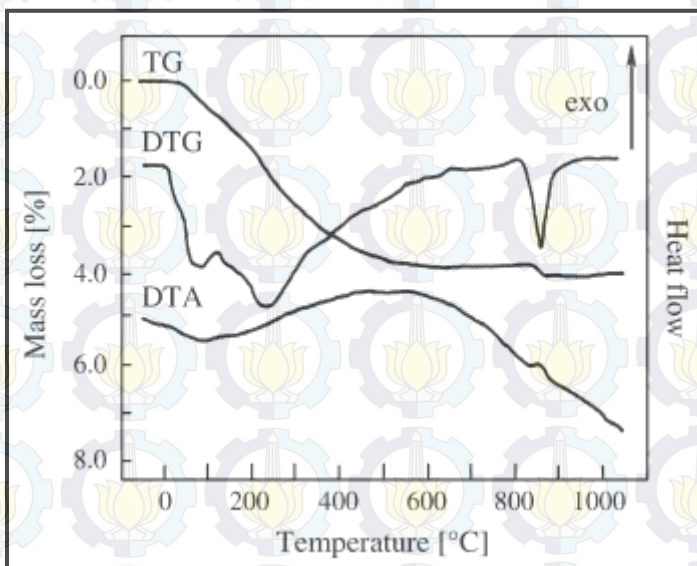
Berawal dari fase anatase, terdapat dua reaksi yang berkelanjutan yaitu $A \rightarrow B$ kemudian $B \rightarrow R$, dan satu reaksi langsung dari $A \rightarrow R$. Begitu juga dengan yang berawal dari fase brookite, juga terdapat dua reaksi yang berkelanjutan yaitu $B \rightarrow A$ kemudian $A \rightarrow R$, dan satu reaksi langsung dari $B \rightarrow R$.

Sedangkan berdasarkan karakterisasi termal, dapat diketahui temperatur transformasi dari anatase atau brookite menjadi rutile.



Gambar 2.4. Grafik DTA serbuk gel TiO_2 , dengan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ (Wen, dkk., 2001).

Berdasarkan Gambar 2.4. di atas, dapat diketahui bahwa terdapat puncak endotermik pada temperatur 128°C yang memperlihatkan terjadinya penguapan beberapa bahan organik. Sedangkan pada temperatur 380°C terdapat puncak eksotermik, hal tersebut berarti bahwa beberapa fase anatase telah terbentuk dari amorf TiO_2 . Diatas temperatur 380°C tidak terdapat puncak endotermik maupun puncak eksotermik, hal ini memperlihatkan bahwa transformasi fase anatase menjadi rutil terjadi secara perlahan.



Gambar 2.5. Grafik analisis termal sampel brookite murni, dengan laju pemanasan $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ (Paola, dkk., 2008)

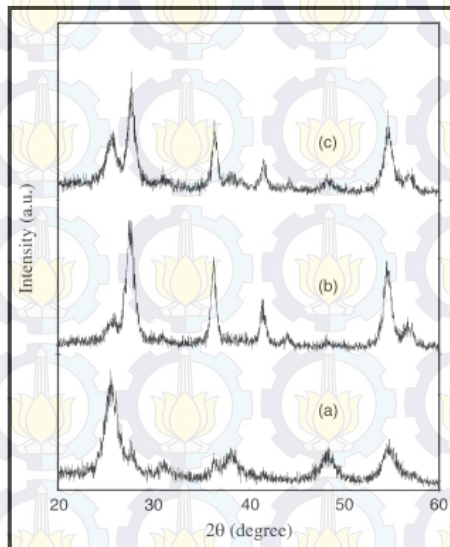
Gambar 2.5. merupakan gabungan dari karaktesisasi TG, DTG, dan DTA brookite murni. Pada karaktesisasi TG terlihat bahwa terjadi pengurangan massa secara kontinyu pada temperatur $75-790^{\circ}\text{C}$ yang mengindikasikan penguapan air dan HCl , dan diikuti dengan pengurangan yang signifikan pada

temperatur 815-845°C. Sedangkan pada kurva DTG terdapat dua pengurangan massa yang *overlap* pada 126 dan 287°C, sedangkan pada 813°C terdapat pengurangan massa yang sangat signifikan. Untuk kurva DTA tidak menunjukkan sesuatu yang berarti pada temperatur terjadinya pengurangan massa utama, karena hanya berupa puncak endotermik yang sangat lebar. Akan tetapi, terdapat puncak eksotermik kecil yang berpusat pada 813°C yang sesuai dengan pengurangan massa signifikan pada kurva DTG, hal ini mengindikasikan bahwa pada temperatur ini terjadi transformasi dari brokite menjadi rutile.

2.5 Pengaruh Penambahan NaCl

2.5.1 Terhadap Fase TiO_2

Secara umum penambahan NaCl pada sintesis TiO_2 akan menghasilkan nanopartikel TiO_2 dengan perpaduan tiga fase yaitu, rutile, anatase dan brokite.



Gambar 2.6. Pola XRD dari padatan hasil termolisis TiCl_4 dalam larutan NaCl pada 100°C dalam oven selama 48 jam (Paola, dkk., 2008).

Tabel 2.3. Komposisi Fase TiO_2 pada Variasi Penambahan NaCl dan Molaritas TiCl_4 (Paola, dkk., 2008).

No.	$[\text{Ti}]$ (mol dm^{-3})	$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{Ti}]}$	A%	B%	R%
a.	0,09	38	66,0	24,9	9,1
b.	0,22	26	5,0	6,3	88,7
c.	0,22	18	29,7	6,9	63,4

Berdasarkan Gambar 2.6. dan Tabel 2.3. di atas pada kadar keasaman (molaritas TiCl_4) yang sama, penambahan NaCl akan meningkatkan konsentrasi Cl^- yang akan mendorong pertumbuhan rutil sehingga fraksi rutil akan meningkat dan diikuti dengan berkurangnya fraksi anatase. Di sisi lain, dengan meningkatnya pH yang diakibatkan berkurangnya HCl yang diperoleh dari hidrolisis prekursor akan lebih mendorong pembentukan anatase dan brookite meskipun dengan rasio molar $[\text{Cl}]/[\text{Ti}]$ yang tinggi.

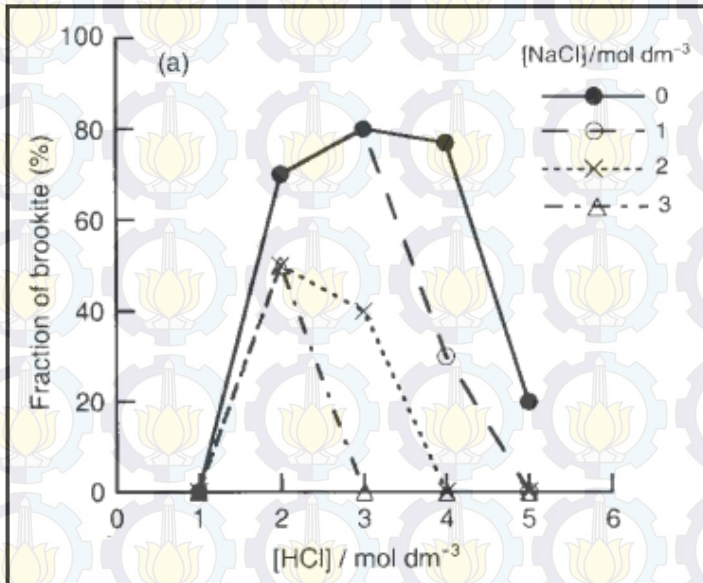
Wei, 2007 melakukan penelitian pengaruh NaCl terhadap fraksi rutil dan brookite serta surface area nanopartikel, diperoleh hasil sebagai berikut.

Tabel 2.4. Pengaruh Variasi Penambahan NaCl terhadap Fraksi Rutil dan Brookite Serta Luas Permukaan Nanopartikel (Wei, dkk., 2007).

No.	[MC]	[NaCl]	R%	B%	Luas Permukaan BET (m^2/g)
1.	0	0	50,8	49,2	23,5
2.	0	1,7	100	0	28,6
3.	2	0	68,9	31,1	68,3
4.	2	1,7	77,6	22,4	28,6
5.	2	10	100	0	4,9

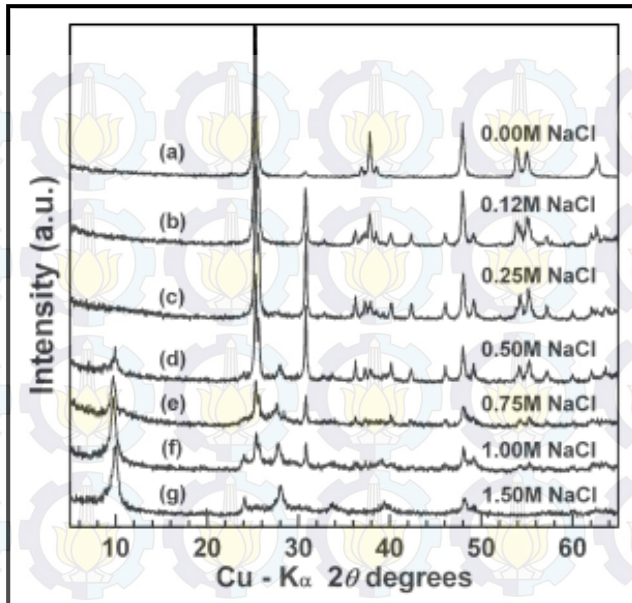
Berdasarkan tabel di atas dapat diketahui bahwa penambahan konsentrasi NaCl pada konsentrasi MC yang sama akan meningkatkan konsentrasi rutil dan mengurangi fraksi brookite dan luas permukaan nanopartikel. Begitu juga dengan

penelitian yang dilakukan oleh Pottier pada Gambar 2.7, bahwa penambahan konsentrasi NaCl menyebabkan fraksi brookite menurun.



Gambar 2.7. Pengaruh variasi penambahan NaCl terhadap fraksi brookite (Pottier, dkk., 2001).

Di sisi lain, penelitian yang dilakukan oleh Zhao (2009) Gambar 2.8. menunjukkan bahwa penambahan NaCl pada konsentrasi tertentu dapat meningkatkan proporsi brookite dan penambahan NaCl yang lebih tinggi akan menghasilkan titanate. Pada sampel tanpa NaCl menghasilkan TiO_2 fase murni anatase. Sedangkan pada penambahan NaCl $< 0,25\text{M}$ menghasilkan perpaduan anatase dan brookite, serta terjadi penurunan puncak anatase yang signifikan. Pada penambahan NaCl sebesar $0,25\text{M}$ menghasilkan TiO_2 fase brookite murni. Seiring dengan penambahan NaCl, proporsi titanate yang diproduksi meningkat secara perlahan dan diperoleh titanate murni pada variasi penambahan $\text{NaCl} \geq 1,50\text{M}$.

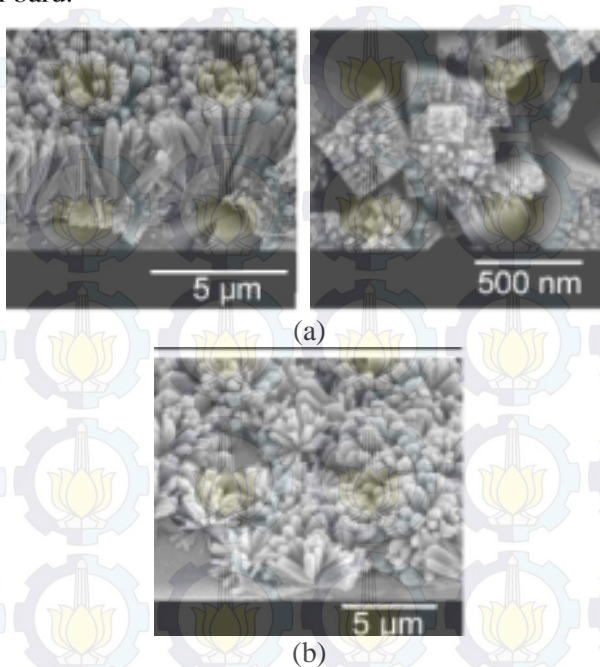


Gambar 2.8. Pola XRD pada konsentrasi NaCl yang berbeda (Zhao, dkk., 2009).

2.5.2 Terhadap Morfologi TiO₂

Penambahan NaCl dalam suasana asam secara umum akan meningkatkan ukuran partikel serta densitasnya. Pada tahun 2004 Hosono, dkk melakukan penelitian pengaruh penambahan 10 M NaCl dalam hidrolisis larutan TiCl₃ 0,15 M dengan substrat borosilikat *glass slide*. Pada penelitian ini dihasilkan film rectangular parallelepipeds TiO₂ rutile (Gambar 2.9.), dengan lebar 150-250 nm dan panjang 3-4 μm , serta pada analisa ukuran pori dengan metode isotermik adsorpsi-desorpsi nitrogen tidak terlihat adanya mesopori ataupun makropori. Sedangkan pada sampel tanpa penambahan NaCl terlihat bahwa pertumbuhan *film rectangular parallelepipeds* relatif lebih lambat dari pada sampel dengan penambahan NaCl. Serbuk TiO₂ diendapkan dalam larutan sebagai hasil nukleasi homogen. Oleh karena itu,

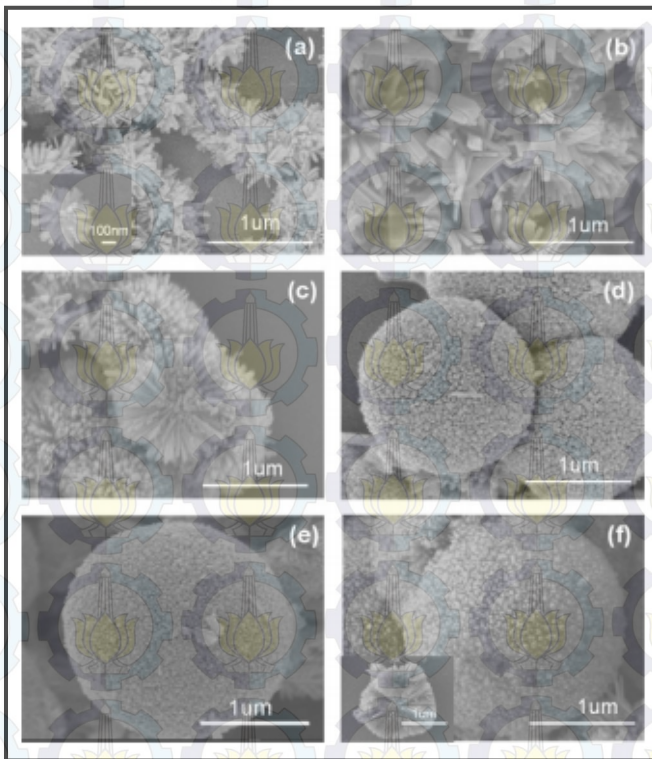
penambahan NaCl merupakan kunci untuk menghasilkan morfologi baru.



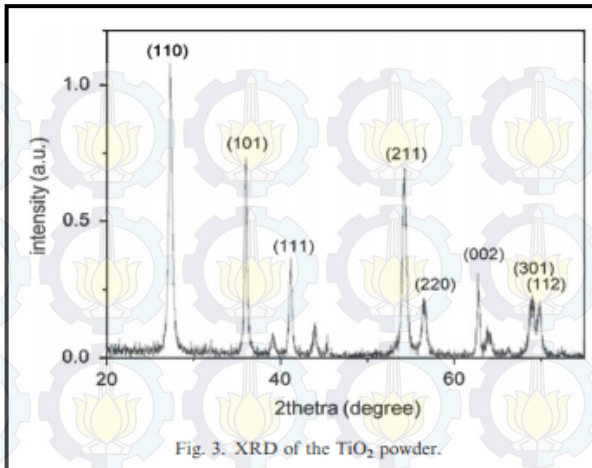
Gambar 2.9. Hasil karakterisasi SEM setelah dikalsinasi 3 jam (a) dengan penambahan 10M NaCl (b) tanpa penambahan NaCl (Hosono, dkk., 2004).

Pada tahun 2009, Bai dkk juga melakukan penelitian yang membahas tentang beberapa parameter yang mempengaruhi pertumbuhan dan morfologi TiO₂. Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi NaCl yang ditambahkan pada saat sintesis dilakukan melalui metode hidrotermal dengan prekursor $[\text{TiCl}_3] = 0,09 \text{ M}$ dan $\text{pH} = 3$, serta konsentrasi NaCl mulai dari 0 M sampai 11 M pada temperatur kalsinasi 190°C selama 240 menit. Setelah dilakukan karakterisasi menggunakan SEM diperoleh hasil seperti pada Gambar 2.10., dimana semakin tinggi konsentrasi yang ditambahkan maka ukuran 3D dandelion yang terbentuk juga

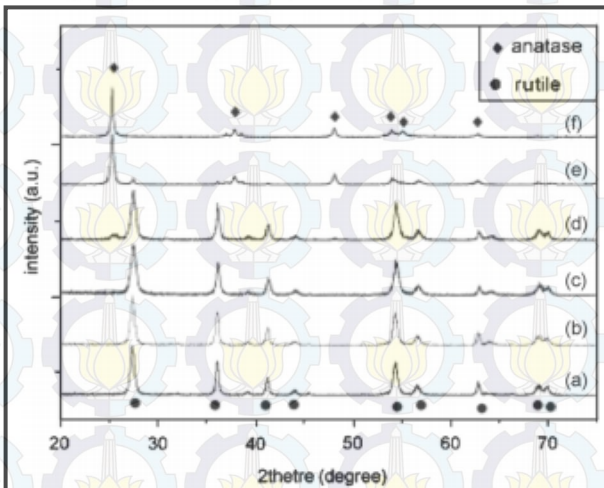
semakin besar. Pada sintesis tanpa penambahan NaCl hanya diperoleh dandelion yang kecil sekitar 300 nm, sedangkan pada sintesis yang ditambahkan NaCl ukuran dandelion bisa mencapai orde mikro. Selain itu penambahan NaCl juga meningkatkan densitas dandelion yang terbentuk. Sedangkan pada pola XRD pada gambar 2.11. menunjukkan bahwa TiO_2 yang terbentuk murni fase rutile. Peran NaCl dalam pembentukan 3D dandelion yaitu, menghambat pertumbuhan TiO_2 pada arah [110] dan mendorong pertumbuhan TiO_2 pada arah [001].



Gambar 2.10. Hasil karakterisasi SEM TiO_2 hasil sintesis dengan variasi konsentrasi NaCl (a) 0 M, (b) 7 M, (c) 8 M, (d) 9 M, (e) 10 M, dan (f) 11 M (Bai, dkk., 2009).

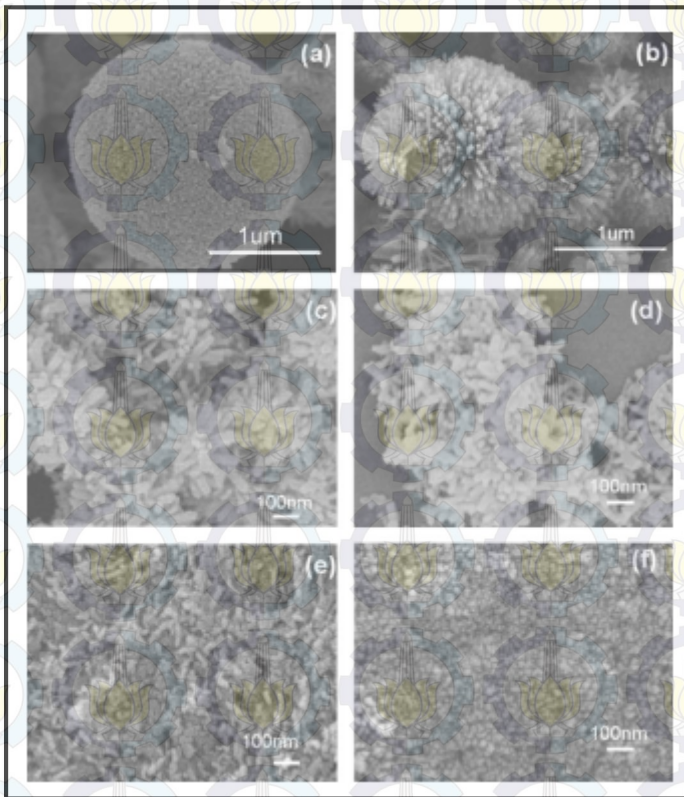


Gambar 2.11. Hasil karakterisasi XRD TiO_2 hasil sintesis dengan variasi konsentrasi NaCl (pH = 3) (Bai, dkk., 2009).



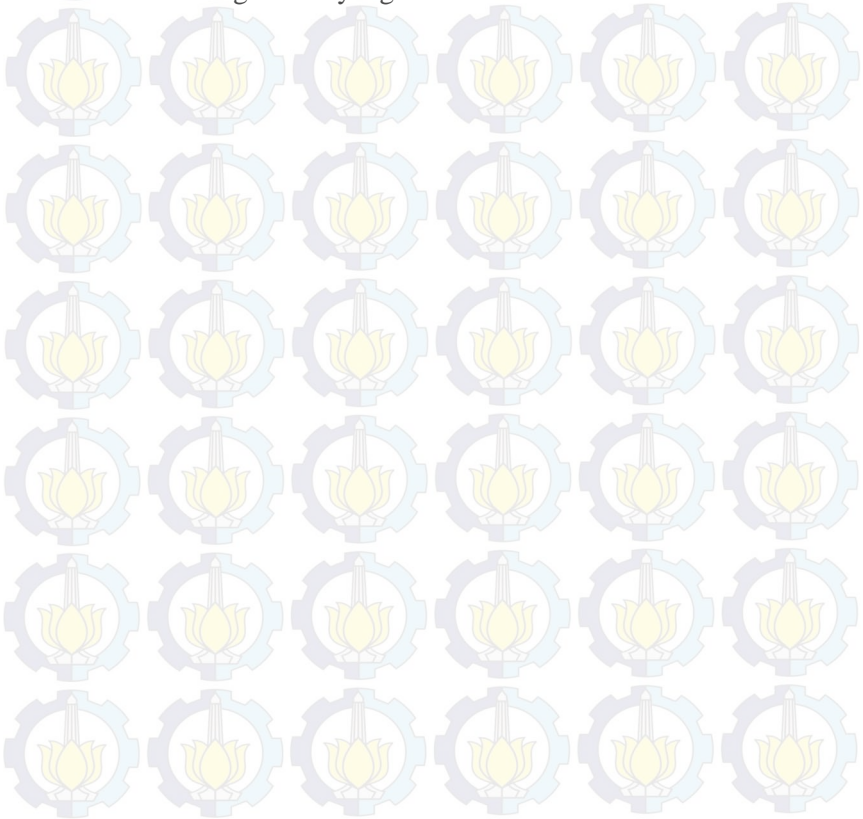
Gambar 2.12. Hasil karakterisasi XRD TiO_2 hasil sintesis dengan variasi pH (a) pH = 3, (b) pH = 4, (c) pH = 5, (d) pH = 7, (e) pH = 10, dan (f) pH = 13 (Bai, dkk., 2009).

Selain membahas mengenai pengaruh penambahan NaCl, Bai, dkk. juga membahas pengaruh pH terhadap pertumbuhan dan fase TiO_2 yang terbentuk dengan menambahkan NaOH ke dalam larutan $[\text{TiCl}_3] = 0,09 \text{ M}$ dan $[\text{NaCl}] = 10 \text{ M}$ hingga diperoleh larutan dengan pH = 3-13. Gambar 2.12. merupakan karakterisasi XRD hasil sintesis dengan variasi pH, dan gambar 2.13. merupakan karakterisasi SEM untuk beberapa variasi pH.



Gambar 2.13. Hasil karakterisasi SEM TiO_2 hasil sintesis dengan variasi pH (a) pH = 3, (b) pH = 4, (c) pH = 5, (d) pH = 7, (e) pH = 10, dan (f) pH = 13 (Bai, dkk., 2009).

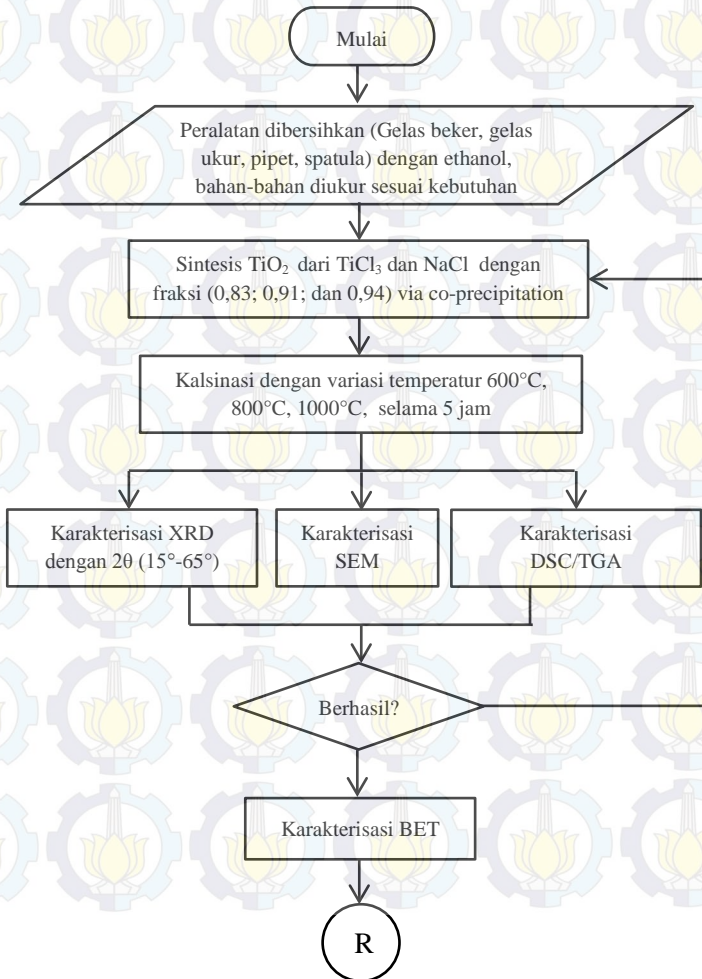
Berdasarkan kedua gambar diatas dapat diketahui bahwa, ketika pH dinaikkan dari 3 sampai 5 TiO_2 yang terbentuk murni fase rutile akan tetapi terjadi penurunan ukuran dan densitas 3D dandelion yang terbentuk. Selanjutnya, pada $\text{pH} = 7$ muncul puncak utama anatase dan tidak terdapat 3D dandelion hanya nanorod TiO_2 yang terbentuk. Pada $\text{pH} = 10$ TiO_2 yang terbentuk mayoritas merupakan fase anatase ditandai dengan intensitas puncak utama anatase yang sangat tinggi dan kristalin. Sedangkan pada $\text{pH} = 13$, yang terbentuk hanya nanopartikel berdiameter sekitar 15 nm dengan fase yang terbentuk murni anatase.

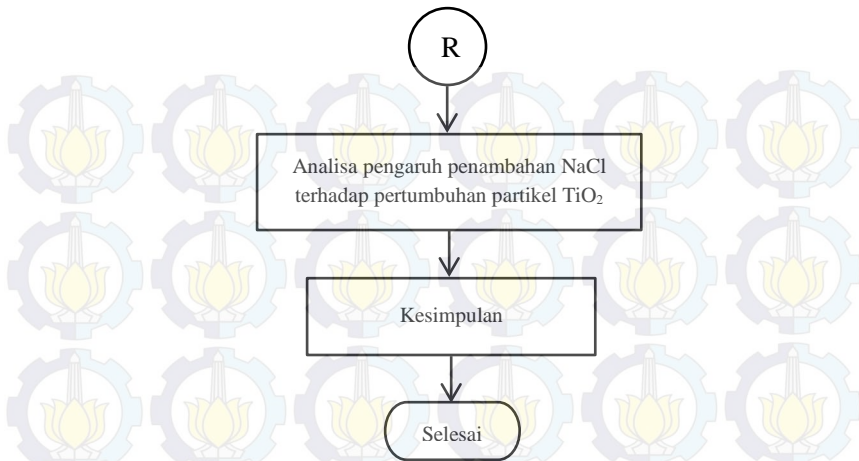


BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Secara umum tahapan penlitian Tugas Akhir ini dapat digambarkan dalam diagram alir seperti Gambar 3.1. di bawah ini.





Gambar 3.1. Skema diagram alir penelitian Tugas Akhir.

3.2 Persiapan Alat dan Bahan

Bahan yang diperlukan untuk sintesis TiO₂ adalah, *titanium trichloride* (TiCl₃; 7,8 M), *sodium chloride* (NaCl; SAP, 99,7%), *hydrochloric acid* (HCl; SAP, 2 M), *ammonia* (NH₃; 25%), dan *aquades*



Gambar 3.2. Bahan untuk sintesis TiO₂.

Beberapa alat yang diperlukan untuk sistesis TiO_2 adalah, *magnetic stirrer*, *hot plate* Yellow MAG HS7, *furnace*, gelas beker 500 ml, gelas ukur 10 ml dan 100 ml, pipet, spatula, *crucible* Al_2O_3 50 ml, dan mortar.



Gambar 3.3. Alat yang digunakan untuk sintesis TiO_2 .

3.3 Sintesis TiO_2 rutile dengan Metode *Co-Precipitation*

Nanopartikel TiO_2 disintesis menggunakan metode *co-precipitation* dengan langkah-langkah sebagai berikut:

- a. 10 ml TiCl_3 diaduk bersama dengan 4,7 ml air suling dan 0,3 ml HCl 2M menggunakan *magnetic stirrer* pada temperatur 45°C selama 2-3 menit.



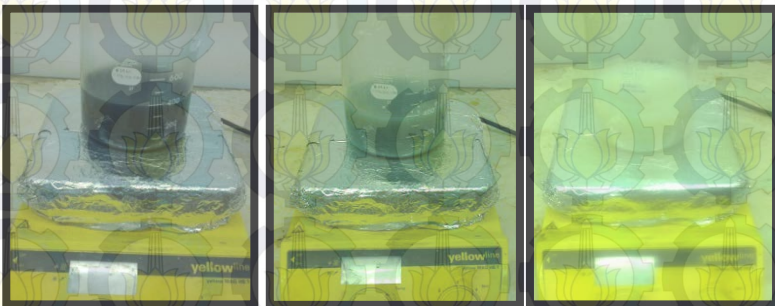
Gambar 3.4. Langkah I sintesis dengan metode *co-precipitation*.

- b. Kemudian ditambahkan 20 ml HCl 2M, lalu NaCl dengan variasi (22,92 gram, 45,85 gram, dan 68,77 gram) dalam posisi terus mengaduk.



Gambar 3.5. Langkah II sintesis dengan metode *co-precipitation*.

- c. Setelah NaCl tercampur ditambahkan 50 ml NH_3 25% dan terus diaduk hingga berwarna ungu hitam. Larutan terus ditambahkan NH_3 sambil terus diaduk hingga larutan berwarna putih kekuningan dan menghasilkan endapan.



Gambar 3.6. Langkah III sintesis dengan metode *co-precipitation*.

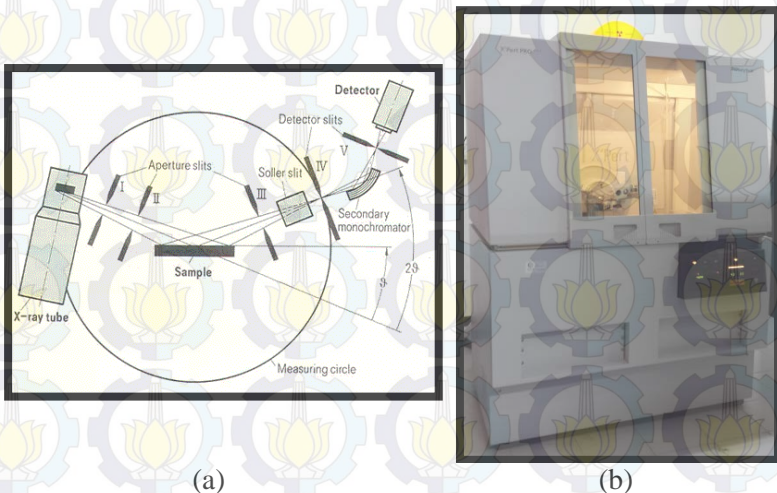
- d. Selanjutnya proses dihentikan dan larutan dibiarkan hingga mengendap.
e. Kemudian endapan dan cairan NH_3 dipisahkan, dan endapan dicuci menggunakan aquades.

- f. Setelah dicuci endapan ditempatkan pada *crucible* dan dikalsinasi dengan temperatur 600 °C, 800 °C, dan 1000 °C selama 5 jam.
- g. Setelah dikalsinasi serbuk TiO_2 dihaluskan menggunakan mortar kemudian diaduk dalam larutan HCl 1M selama 15-30 menit untuk menghilangkan NaCl dan reagen yang tidak bereaksi. Setelah disaring menggunakan kertas saring TiO_2 tersebut dicuci dengan aquades untuk memastikan semua NaCl hilang kemudian dikeringkan pada suhu 140 °C selama 10 menit.

3.4 Karakterisasi TiO_2

3.4.1 Pengujian XRD

X-Ray Diffraction (XRD) adalah suatu metode yang digunakan untuk mengkarakterisasi struktur kristal material.



Gambar 3.7. (a) Diagram skematik pengujian XRD (<http://www.ksanalytical.com/images/I-XRD-Diagram.gif>) (b) X'Pert PRO PANalytical.

Gambar 3.7. merupakan diagram skematik pengujian material menggunakan XRD dan alat XRD yang digunakan untuk

pengujian. Prinsip kerja pengujian material menggunakan XRD yaitu elektron yang dihasilkan oleh suatu filamen panas dalam keadaan vakum dan pada tegangan tinggi, ditumbukkan pada permukaan logam (Cu) dengan kecepatan tinggi akan menghasilkan sinar-X. Sinar-X tersebut ditembakkan pada sampel uji, sehingga terjadi penyerapan dan hamburan intensitas sinar-X oleh atom-atom dalam material sampel uji. Berkas sinar-X tersebut ada yang saling melemahkan karena fasenya berbeda dan ada yang saling menguatkan karena fasenya sama, sehingga terjadi difraksi ke segala arah dengan memenuhi hukum Bragg. Hukum Bragg menyatakan bahwa perbedaan lintasan berkas difraksi sinar-X harus merupakan kelipatan panjang gelombang, secara matematis dapat dituliskan sebagai berikut:

$$n\lambda = d \sin \theta \quad (3.1)$$

Keterangan:

- n : bilangan bulat (1, 2, 3,...)
- λ : panjang gelombang sinar-X
- d : jarak antar bidang
- θ : sudut difraksi

Detektor bergerak sepanjang lintasan 2θ dengan kecepatan sudut konstan untuk mendeteksi berkas-berkas sinar-X yang didifraksikan oleh sampel uji. Grafik karakterisasi sampel uji yang dihasilkan berupa puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif sepanjang nilai 2θ . Pola difraksi setiap padatan kristalin tertentu, sehingga dapat diketahui material apa saja yang ada pada sampel uji.

Semakin tinggi intensitas puncak difraksi yang dihasilkan menunjukkan bahwa material yang terkandung dalam sampel uji semakin kristalin. Begitu juga sebaliknya, semakin rendah intensitas dan semakin lebar puncak difraksi yang ada menunjukkan bahwa material yang terkandung berbentuk amorf.

Pada penelitian ini, pengujian XRD dilakukan pada sudut bragg 15° hingga 65° serta digunakan untuk melihat kristalinitas, ukuran butir, persentase fasa rutil dan anatase (jika masih terdapat fase anatase). Hasil pengujian XRD ini berupa grafik

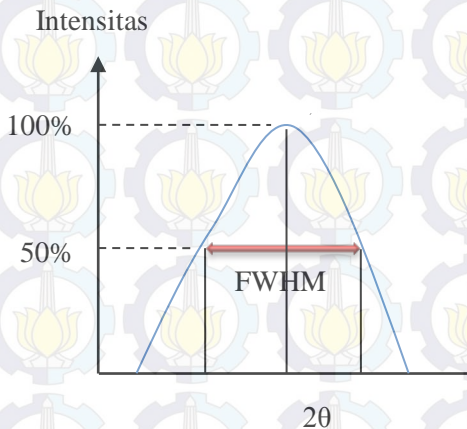
yang nantinya akan digunakan untuk menghitung ukuran kristal dari TiO_2 dengan menggunakan persamaan Scherrer (Dinnebier, Robert E. dan Friese, K.).

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (3.2)$$

Keterangan:

- L_{hkl} : rata-rata ukuran butir suatu bahan (nm)
- k : konstanta ($k=0,89$)
- λ : panjang gelombang sinar-X (Cu $K\alpha$) yang bernilai 0,154 nm
- β_{hkl} : FWHM (*Full Width Half Maximum*) dalam radian
- θ : sudut bragg

Besarnya FWHM pada grafik yang ingin dihitung dapat dilihat pada Gambar 3.8. Sedangkan untuk mengidentifikasi fase yang terbentuk digunakan *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) 21-1272 dan 21-1276 untuk anatase dan rutile.



Gambar 3.8 Ilustrasi perhitungan FWHM pada salah satu puncak.

Berdasarkan hasil pengujian XRD juga dapat diperoleh fraksi fase TiO_2 yang telah berubah menjadi rutile, yang dapat

dihitung menggunakan persamaan dibawah ini (Zhang dalam Zhu, 2005).

$$X_A = \frac{0,884 I_A}{0,884 I_A + I_R + 2,721 I_B} \quad (3.3)$$

$$X_R = \frac{I_R}{0,884 I_A + I_R + 2,721 I_B} \quad (3.4)$$

$$X_B = \frac{2,721 I_B}{0,884 I_A + I_R + 2,721 I_B} \quad (3.5)$$

Keterangan:

- X_A, X_R, X_B : fraksi fase anatase, rutile, dan brookite
- I_A, I_R, I_B : intensitas fase anatase (101), rutile (110) dan brookite (121)

Dari nilai diameter rutile untuk beberapa variasi temperatur kalsinasi dapat diketahui kinetika transformasi menjadi rutile dengan menggunakan persamaan Arrhenius. Dimana dari persamaan Arrhenius dapat diketahui energi aktivasi yang diperlukan (Zhang dan Banfield, 1999).

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (3.6)$$

Keterangan:

- E_a : energi aktivasi
- k_0 : konstanta sifat material
- R : konstanta gas umum (8,314 J/mol.K)
- T : temperatur mutlak

Dimana nilai k diperoleh dari persamaan Gibb-Thomson, dengan asumsi $\bar{r}_0^3 = 0$ (Oskam dan Poot, 2006).

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt, \quad k = \frac{8\gamma V_m^2 c_{r=\infty}}{45\pi N_A a\eta} \quad (3.7)$$

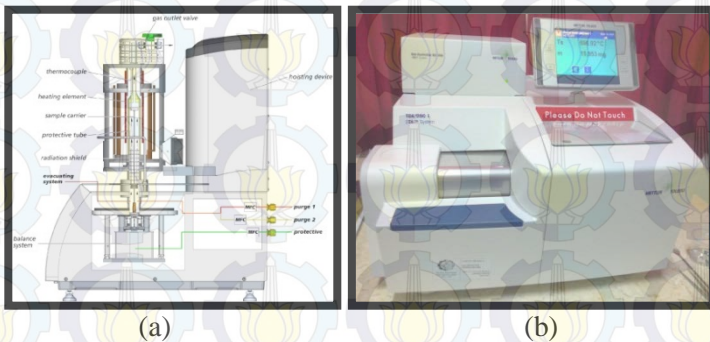
Keterangan:

- \bar{r} : jari-jari rata-rata partikel
- \bar{r}_0 : jari-jari rata-rata partikel awal
- k : konstanta laju koarsening
- t : waktu tahan
- γ : energi permukaan padatan-larutan

- V_m : Volume molar dari bahan padat
- $c_{r=\infty}$: daya larut partikel dengan jari-jari tak terhingga
- N_A : bilangan Avogadro
- a : jari-jari hidrodinamik ion logam
- η : kekentalan larutan

3.4.3 Pengujian DSC/TGA

Differential scanning calorimetry (DSC) dan *Thermal Gravimetry Analysis* (TGA) merupakan suatu metode untuk mengetahui karakteristik termal suatu bahan.



Gambar 3.9. (a) Diagram skematik alat DSC/TGA (Netzsch STA449F1) (b) Mettler Toledo.

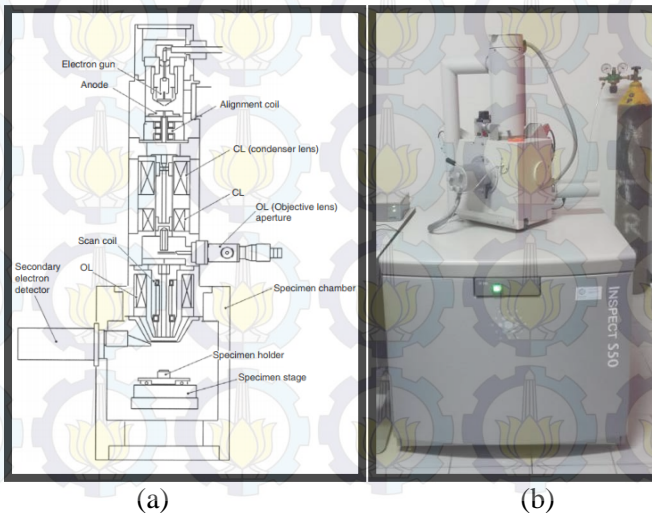
DSC merupakan salah satu alat analisis termal yang digunakan untuk mengetahui kapasitas panas dan entalpi suatu bahan. Selain itu DSC juga dapat digunakan untuk mengetahui titik kritis termal seperti, titik leleh, dan temperatur transisi fase suatu bahan. Prinsip kerja DSC yaitu dengan memanaskan sampel dan referensi yang diletakkan pada suatu *crucible* dengan aliran panas yang konstan. Perbedaan temperatur pada kedua *crucible* yang disebabkan oleh titik kritis termal sampel inilah yang akan dideteksi. Pada proses endotermik dan eksotermik akan terjadi perbedaan aliran panas pada sampel atau referensi sehingga keduanya tetap pada temperatur yang sama. Dengan mengamati perbedaan aliran panas antara sampel dan referensi dapat diukur jumlah panas yang diserap atau dilepaskan selama terjadi transisi.

TGA merupakan suatu alat yang digunakan untuk mengukur berkurangnya massa suatu material ketika dipanaskan dari temperatur ruang sampai temperatur tinggi (sekitar 1000°C), dengan laju penambahan panas tertentu. Prinsip kerja TGA yaitu dengan memanaskan sampel uji dalam nitrogen atau udara sintesis dengan laju panas yang konstan, dan diukur perbedaan massa selama proses terjadi. Massa yang hilang selama proses menunjukkan bahwa terjadi degradasi substansi.

Pada penelitian ini pengujian DSC/TGA digunakan untuk mengetahui transisi fase TiO_2 . Apabila terjadi reaksi eksotermik maka pada suhu tersebut terbentuk fase baru.

3.4.3 Pengujian SEM

Scanning Electron Microscopes (SEM) merupakan salah satu mikroskop elektron yang menghasilkan gambar dari sampel dengan cara *scanning* di atas sampel dalam keadaan vakum dengan berkas elektron energi tinggi yang difokuskan. Dari gambar tersebut dapat dianalisa morfologi mikrostruktur dari sampel dan karakteristik komposisi kimianya.



Gambar 3.10. (a) Diagram skematik SEM (JSM-5410, courtesy JEOL-USA dalam Zhou, dkk.) (b) INSPECT S50.

SEM terdiri dari beberapa komponen utama yang memiliki fungsi yang spesifik. Pada bagian atas kolom terdapat *electron gun* yang berfungsi memproduksi elektron dan mempercepatnya sampai pada tingkat energi 0.1-30 keV. Akan tetapi berkas elektron yang dihasilkan oleh *electron gun* masih terlalu besar untuk membentuk gambar dengan resolusi yang tinggi. Oleh karena itu, diperlukan suatu lensa elektromagnetik dan *aperture* yang berfungsi untuk memfokuskan dan mengarahkan berkas elektron, serta membentuk spot elektron yang sudah terfokuskan pada spesimen. Proses ini memperkecil ukuran dari sumber elektron (~50 μm untuk filamen tungsten) berkurang menjadi ukuran spot akhir yang diinginkan (1-100 nm). Selain itu, juga terdapat sebuah pompa vakum, untuk menjaga lingkungan pada keadaan yang benar-benar vakum agar tidak terjadi hamburan saat elektron berjalan. Sedangkan tempat spesimen, *scanning coil* berkas elektron, pendeteksi sinyal, dan sistem pemrosesan diperlukan untuk mendukung pengamatan secara *real-time*, dan perekaman gambar dari permukaan spesimen.

Dalam penelitian ini hasil karakterisasi SEM digunakan untuk mengetahui *dispersity* sampel TiO_2 hasil sintesis menggunakan software imageJ, termasuk *monodisperse* atau *polydisperse*. Dimana suatu bahan dikatakan *monodisperse* jika partikel-partikel bahan tersebut memiliki ukuran, bentuk, dan massa yang seragam, sedangkan bahan dikatakan *polydisperse* jika partikel-partikel bahan tersebut memiliki ukuran, bentuk, dan massa yang berbeda-beda. Secara kuantitatif *dispersity* dinyatakan dalam PDI (*Polydispersity Index*), jika nilai PDI kurang dari 0,1 maka termasuk *monodisperse*. Untuk menghitung nilai PDI dapat menggunakan persamaan di bawah ini (Nanocomposix dalam Wahyuono, 2012).

$$PDI = \left(\frac{\sigma}{d}\right)^2 \quad (3.8)$$

Keterangan:

σ : standart deviasi

d : diameter rata-rata partikel

3.3.4 Pengujian BET

Brunauer Emmet Teller (BET) merupakan suatu metode pengujian sampel untuk mengetahui luas permukaan, volume pori dan distribusi ukuran pori dari sampel.



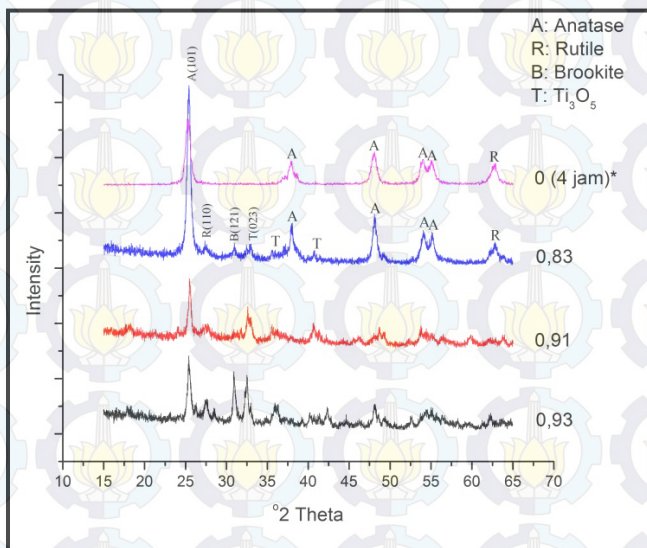
Gambar 3.11. Quantachrome NOVA 1200e

Prinsip kerja dari pengujian ini adalah dengan melakukan degassing terlebih dahulu. Sebelum sampel dimasukkan ke dalam mantel pemanas, tabung sel dikondisikan dalam keadaan vakum. Kemudian dilakukan degassing pada PC. Apabila degassing sudah selesai, mantel pemanas dibiarkan hingga mencapai temperatur ruang dan ditimbang massanya. Langkah tersebut merupakan langkah awal sebelum sampel siap untuk diuji. Selanjutnya, gas N_2 dialirkan sebagai adsorbat pada sampel uji. Dari banyaknya N_2 yang diadsorb pada permukaan sampel inilah yang nantinya dianalisa dan menghasilkan data luas permukaan, ukuran, volume dan distribusi ukuran pori yang ingin diketahui.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

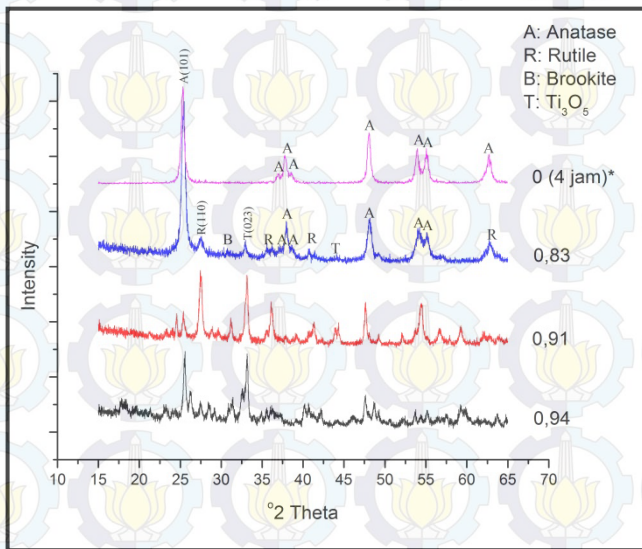
4.1 Hasil dan Analisa Pengujian XRD

Hasil pengujian XRD berupa grafik dengan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif tertentu sepanjang nilai 2θ . Pola difraksi ini berbeda-beda untuk setiap jenis kristal, sehingga dengan pengujian XRD dapat dianalisa material apa saja yang terkandung dalam sampel dengan membandingkan dengan JCPDS. Untuk menganalisa jenis material dan fase yang dimiliki oleh sampel digunakan acuan standar JCPDS 00-021-1272 (Anatase, Syn), JCPDS 00-021-1276 (Rutile, Syn), JCPDS 00-029-1360 (Brookite), dan JCPDS 00-009-0309 (Ti_3O_5 , anosovite).



Gambar 4.1. Hasil karakterisasi XRD pada temperatur kalsinasi 600°C selama 5 jam (*Putri, 2014).

Gambar 4.1. merupakan pola difraksi sinar-X sampel dengan variasi NaCl yang berbeda pada temperatur kalsinasi 600°C. Pada sampel yang tidak ditambahkan NaCl menghasilkan TiO_2 dengan mayoritas fase anatase serta muncul puncak rutile (101) yang masih lemah dan bukan merupakan puncak utama. Sedangkan untuk penambahan fraksi NaCl sebesar 0,83 bersifat lebih kristalin dapat dilihat dari puncak yang terbentuk lebih tinggi, selain itu tidak hanya puncak utama anatase (101) saja yang muncul, tetapi juga puncak utama rutile (110), brookite (121), dan Ti_3O_5 (023) meskipun puncak ketiganya masih lemah. Untuk penambahan fraksi NaCl dengan fraksi yang lebih tinggi terlihat bahwa puncak anatase (101) lebih rendah, sedangkan puncak rutile (110) cenderung lebih tinggi. Begitu juga untuk puncak brookite (121) dan Ti_3O_5 (023) mengalami peningkatan yang signifikan pada penambahan fraksi NaCl 0,94. Akan tetapi, untuk penambahan fraksi NaCl 0,91 dan 0,94 menghasilkan banyak puncak-puncak yang tidak diinginkan.



Gambar 4.2. Hasil karakterisasi XRD pada temperatur kalsinasi 800°C selama 5 jam (*Putri, 2014).

Gambar 4.2. merupakan pola difraksi sinar-X sampel pada temperatur kalsinasi 800°C. Berdasarkan kurva tersebut dapat dilihat bahwa pada sampel yang tidak ditambahkan NaCl menghasilkan TiO₂ fasa anatase murni. Sedangkan pada penambahan fraksi NaCl 0,83, TiO₂ yang terbentuk masih mayoritas fasa anatase, tetapi sudah muncul puncak utama rutile (110) dan dan Ti₃O₅ (023) dengan intensitas yang masih relatif rendah. Untuk penambahan fraksi NaCl 0,91 fasa yang terbentuk sudah mayoritas rutile, dapat dilihat dari puncak utama rutile (110) yang jauh lebih tinggi dari pada puncak utama anatase (101). Pada variasi ini juga terbentuk puncak utama brookite (121) dan puncak utama Ti₃O₅ (023) yang cukup tinggi. Selanjutnya untuk variasi penambahan fraksi NaCl 0,94 justru puncak utama anatase (101) yang lebih tinggi dari pada puncak utama rutile (110), sedangkan untuk puncak utama brookite (121) dan puncak utama Ti₃O₅ (023) masih relatif tinggi. Sama seperti pada temperatur kalsinasi 600°C, pada temperatur 800°C untuk

penambahan fraksi NaCl 0,91 dan 0,94 juga menghasilkan puncak-puncak yang tidak diinginkan.

Berdasarkan Gambar 4.3. dapat dilihat bahwa untuk sampel yang ditambah NaCl pada temperatur kalsinasi 1000°C memiliki puncak difraksi yang sama hanya intensitasnya yang berbeda-beda. Sedangkan untuk sampel yang tidak ditambah NaCl TiO_2 yang terbentuk mayoritas sudah fase rutile, tetapi masih ada puncak anatase pada bidang (101) dan (200). Untuk sampel yang ditambahkan NaCl secara umum fase yang terbentuk adalah rutile, hanya pada penambahan fraksi NaCl 0,94 fraksi rutile yang dihasilkan $<0,5$. Semakin tinggi fraksi NaCl yang ditambahkan maka intensitas puncak utama anatase (101), brookite (121) dan Ti_3O_5 (023) yang dihasilkan juga semakin tinggi. Akan tetapi puncak utama rutile (110) semakin rendah seiring dengan penambahan fraksi NaCl.

Kemudian hasil XRD dari sampel diatas dilakukan perhitungan ukuran partikel menggunakan persamaan (3.2) dan fraksi fase anatase, rutile dan brookite, masing-masing menggunakan persamaan (3.3), (3.4) dan (3.5), dan diperoleh hasil seperti Tabel 4.1.

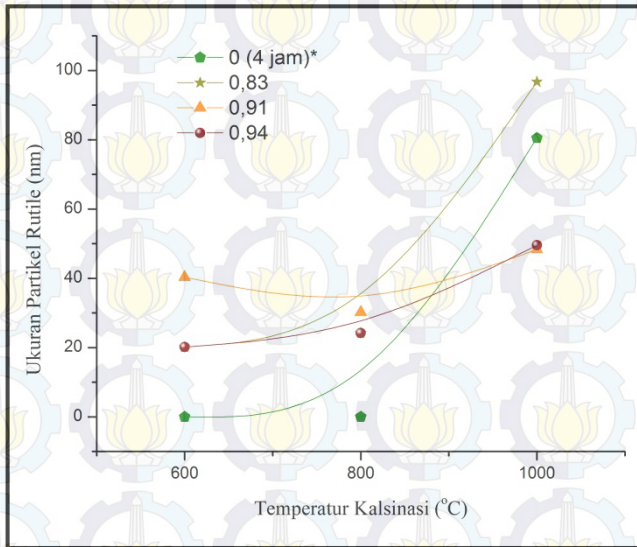
Tabel 4.1. Hasil Perhitungan Ukuran Partikel dan Fraksi Fase (*Putri, 2014).

Temp. Kalsinasi	Fraksi NaCl	Fase	Ukuran Partikel (nm)	X_A	X_R	X_B
600°C	0*	anatase	40,25	1	0	0
		rutile	-			
		brookite	-			
	0,83	anatase	24,07	0,82	0,04	0,14
		rutile	20,14			
		brookite	24,36			
	0,91	anatase	96,33	0,60	0,17	0,24
		rutile	40,32			
		brookite	20,30			

Tabel 4.1. Lanjutan.

Temp. Kalsinasi	Fraksi NaCl	Fase	Ukuran Partikel	X _A	X _R	X _B
600°C	0,94	Anatase	60,17	0,24	0,10	0,66
		Rutile	20,14			
		brookite	97,47			
800°C	0*	Anatase	18,30	1	0	0
		Rutile	-			
		brookite	-			
	0,83	Anatase	20,06	0,89	0,11	0
		Rutile	24,17			
		brookite	-			
	0,91	Anatase	40,11	0,15	0,45	0,40
		Rutile	30,22			
		brookite	40,63			
	0,94	Anatase	34,39	0,56	0,16	0,28
		Rutile	24,17			
		brookite	40,60			
	0*	Anatase	40,11	0,06	0,94	0
		Rutile	80,53			
		brookite	-			
	0,83	Anatase	120,40	0,11	0,87	0,02
		Rutile	96,72			
		brookite	69,55			
1000°C	0,91	Anatase	68,79	0,19	0,76	0,05
		Rutile	48,33			
		brookite	40,65			
	0,94	Anatase	78,96	0,48	0,43	0,09
		Rutile	49,54			
		brookite	24,99			

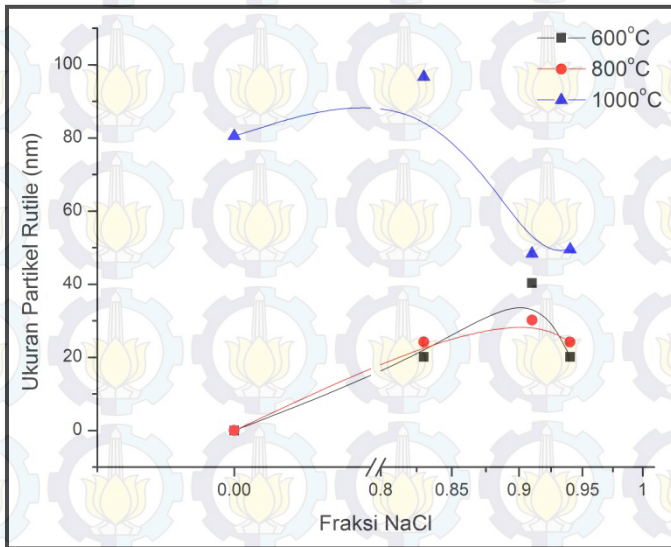
Berdasarkan Tabel 4.1 dapat diketahui pengaruh temperatur kalsinasi dan ukuran partikel rutile untuk masing-masing penambahan fraksi NaCl seperti Gambar 4.4.



Gambar 4.4. Kurva pengaruh temperatur kalsinasi terhadap ukuran partikel rutile (*Putri, 2014).

Dari Gambar 4.4 dapat dilihat bahwa distribusi ukuran partikel rutile untuk penambahan fraksi NaCl 0,83 memiliki pola yang sama dengan distribusi ukuran partikel tanpa penambahan NaCl, akan tetapi ukurannya lebih besar. Sedangkan untuk penambahan fraksi NaCl 0,91 memiliki pola distribusi yang mirip dengan fraksi 0,94, tetapi pada fraksi 0,91 ukuran partikel yang dihasilkan lebih besar. Hal ini menunjukkan bahwa untuk penambahan fraksi NaCl 0,83 tidak memiliki pengaruh yang signifikan terhadap ukuran partikel rutile. Sedangkan untuk penambahan fraksi NaCl 0,91 memiliki pengaruh yang lebih signifikan dibandingkan dengan penambahan fraksi NaCl 0,94. Akan tetapi pada kedua variasi penambahan fraksi NaCl ini tidak mengalami kenaikan yang signifikan pada kenaikan temperatur

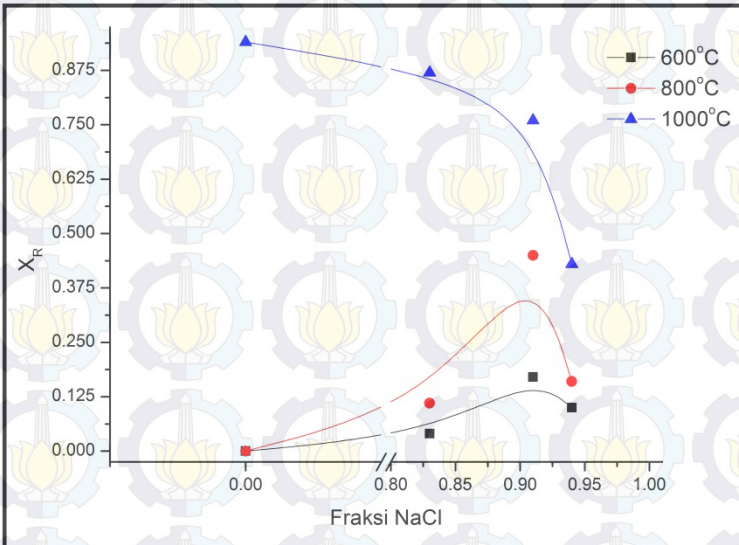
kalsinasi dari 800°C ke 1000°C, sebaliknya pada penambahan fraksi NaCl sebesar 0,83 terjadi kenaikan ukuran partikel yang sangat signifikan. Untuk hubungan penambahan fraksi NaCl terhadap ukuran partikel rutile ditunjukkan Gambar 4.5. dibawah ini.



Gambar 4.5. Kurva pengaruh fraksi NaCl terhadap ukuran partikel rutile.

Pada temperatur kalsinasi 600°C dan 800°C penambahan fraksi NaCl cenderung memperbesar ukuran partikel rutile, akan tetapi ukuran optimum diperoleh pada penambahan fraksi NaCl 0,91 dan kembali turun pada 0,94. Sedangkan pada temperatur kalsinasi 1000°C penambahan fraksi NaCl berlebih justru menghasilkan rutile dengan ukuran partikel yang lebih kecil. Untuk penambahan fraksi NaCl 0,83 menghasilkan rutile yang lebih besar dari pada tanpa penambahan NaCl, akan tetapi pada penambahan 0,91 terjadi penurunan yang signifikan dan konstan pada penambahan 0,94.

Jika ditinjau dari fraksi rutil yang terbentuk (Gambar 4.6), pengaruh penambahan NaCl dapat mendorong pembentukan rutil pada temperatur kalsinasi 600°C dan 800°C yang optimum pada penambahan fraksi NaCl 0,91. Akan tetapi pada temperatur kalsinasi 1000°C penambahan fraksi NaCl justru menghambat pembentukan rutil.



Gambar 4.6. Kurva pengaruh penambahan fraksi NaCl terhadap fraksi rutil.

Selain itu dengan menggunakan hasil pengujian XRD juga dapat dilakukan perhitungan energi aktivasi dengan menggunakan diagram Arrhenius, dengan nilai k diperoleh dari persamaan (3.6). Setelah dilakukan *plotting* hubungan $1/T - \ln k$ dan dilakukan penghitungan nilai energi aktivasi menggunakan persamaan Arrhenius, diperoleh diagram Arrhenius dengan nilai energi aktivasi seperti pada Gambar 4.7. Berdasarkan hasil tersebut dapat diketahui bahwa fraksi penambahan NaCl 0,91 memiliki nilai energi aktivasi paling rendah. Hal ini dapat diartikan bahwa pada variasi ini laju pertumbuhan yang terjadi paling tinggi dan

ukuran butir meningkat dengan cepat, sesuai dengan persamaan di bawah ini (Li, dkk. dalam Mehranpour, dkk., 2011).

$$u = a_0 \dot{v}_0 \left[\exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right) \right] \quad (4.1)$$

Keterangan:

u = laju pertumbuhan

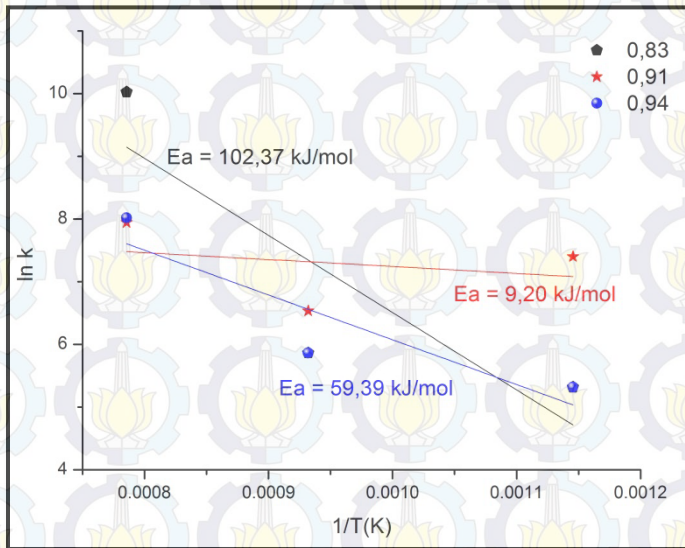
a_0 = diameter partikel

\dot{v}_0 = frekuensi lompatan atomic

E_a = energi aktivasi

k = konstanta Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

T = temperatur kalsinasi

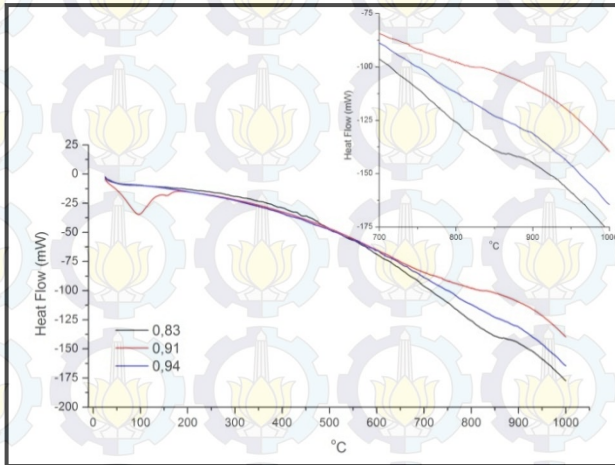


Gambar 4.7. Diagram Arrhenius.

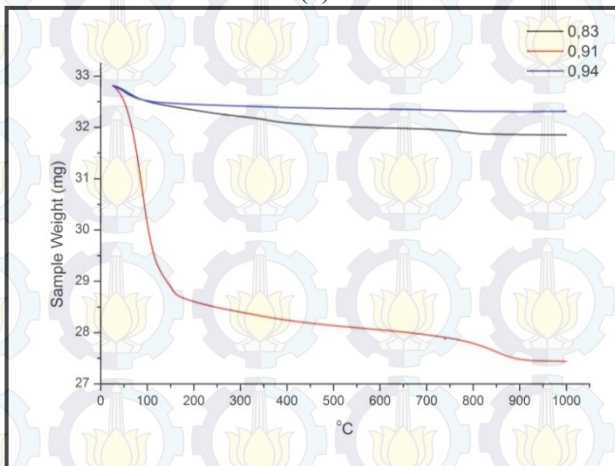
4.2 Hasil dan Analisa Pengujian DSC/TGA

Berdasarkan hasil pengujian DSC/TGA dapat diketahui temperatur transformasi fase TiO_2 . Hal ini dapat diketahui dari degradasi sampel dan reaksi yang terjadi pada saat pengujian. Transformasi fase TiO_2 ditandai dengan adanya puncak

pengurangan berat sampel dan puncak reaksi eksotermal. Gambar 4.8. merupakan hasil pengujian DSC/TGA pada temperatur kalsinasi 600°C untuk variasi fraksi penambahan NaCl 0,83, 0,91, dan 0,94.

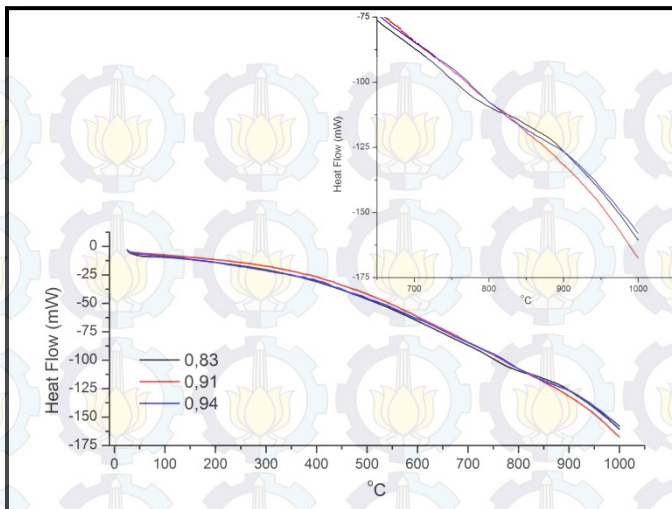


(a)

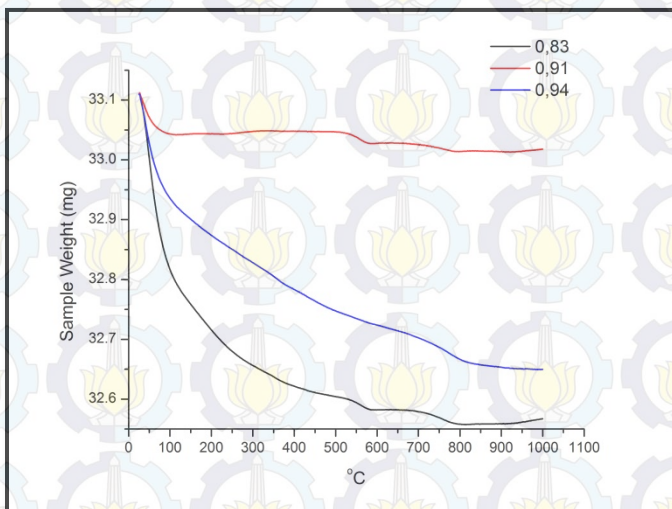


(b)

Gambar 4.8. Hasil karakterisasi DSC/TGA pada temperatur kalsinasi 600°C (a) karakterisasi DSC (b) karakterisasi TGA.

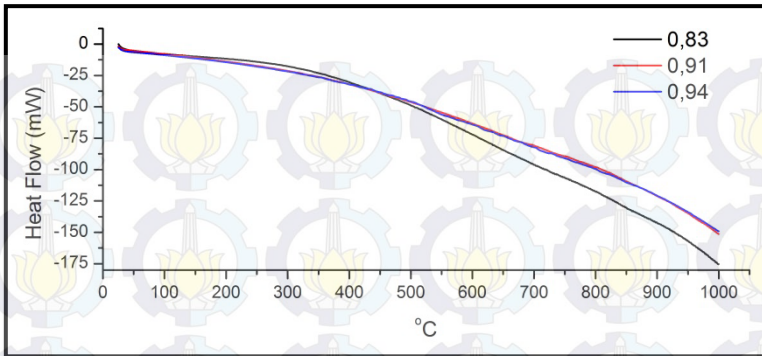


(a)

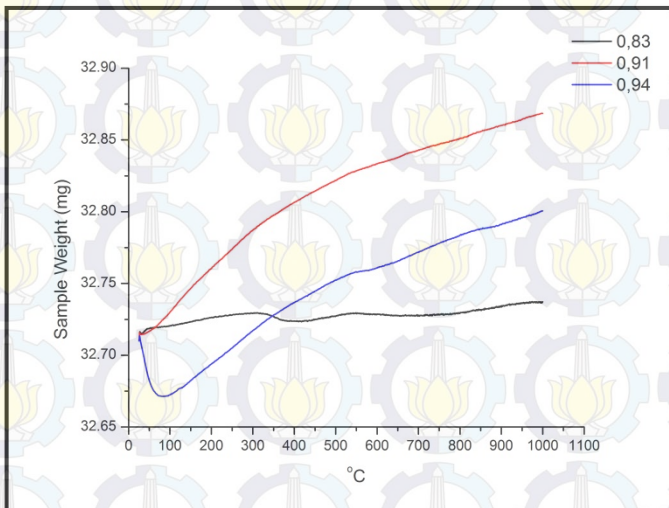


(b)

Gambar 4.9. Hasil karakterisasi DSC/TGA pada temperatur kalsinasi 800°C (a) karakterisasi DSC (b) karakterisasi TGA.



(a)



(b)

Gambar 4.10. Hasil karakterisasi DSC/TGA pada temperatur kalsinasi 1000°C (a) karakterisasi DSC (b) karakterisasi TGA.

Pada karakterisasi DSC/TGA untuk temperatur kalsinasi 600°C (Gambar 4.8.) terlihat puncak endotermik pada temperatur ~100°C, serta terdapat pengurangan massa sampel yang

signifikan pada temperatur yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa, pada temperatur $\sim 100^{\circ}\text{C}$ terjadi penguapan kadar air dan beberapa komponen organik. Selain itu, karakterisasi TGA juga terdapat pengurangan massa pada temperatur $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ yang mengindikasikan terjadi perubahan fase $A \leftrightarrow B$. Sedangkan pada temperatur $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$, terdapat puncak eksotermik pada karakterisasi DSC serta pada karakterisasi TGA juga terjadi pengurangan massa sampel. Hal ini dapat mengindikasikan terjadinya transformasi menjadi fase rutile.

Untuk temperatur kalsinasi 800°C (Gambar 4.9.), karakterisasi DSC/TGA pada temperatur $\sim 100^{\circ}\text{C}$ terdapat puncak endotermik dan penurunan massa sampel, yang mengindikasikan terjadinya penguapan kadar air dan komponen organik. Selain itu karakterisasi TGA pada temperatur $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$, menunjukkan adanya pengurangan massa sampel yang mengindikasikan terjadinya perubahan fase $A \leftrightarrow B$. Begitu juga pada temperatur $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$, terdapat puncak eksotermik pada karakterisasi DSC serta pada karakterisasi TGA juga terjadi pengurangan massa sampel. Hal ini dapat mengindikasikan terjadinya transformasi menjadi fase rutile.

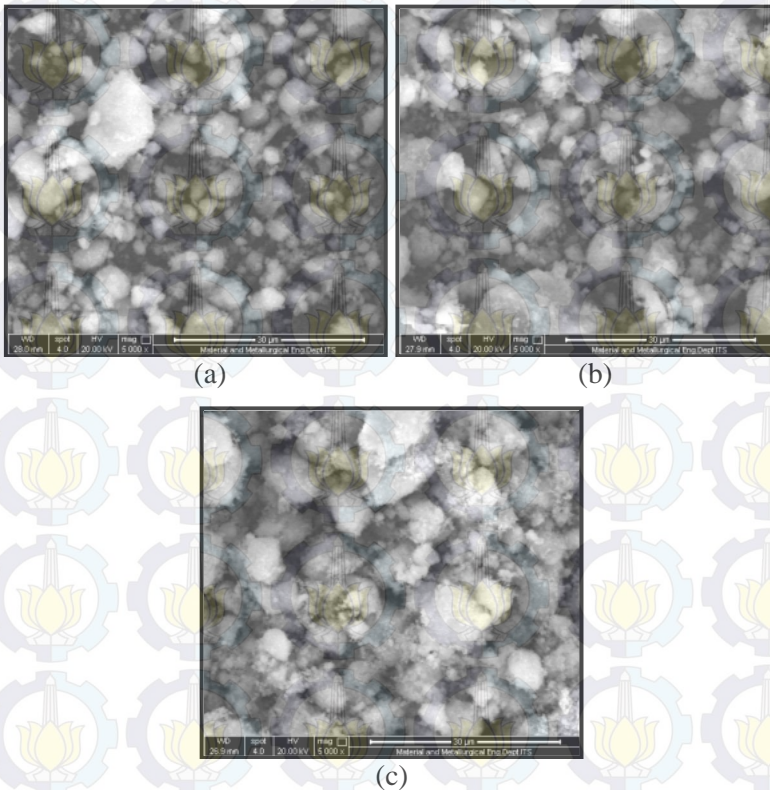
Pada karakterisasi DSC untuk temperatur kalsinasi 1000°C tidak terdapat puncak endotermik maupun eksotermik, hal ini dikarenakan proses transformasi fase sudah terjadi. Sedangkan pada karakterisasi TGA, untuk variasi NaCl 0,83 tidak terdapat pengurangan sampel yang signifikan dan untuk variasi NaCl 0,91 dan 0,94 justru terjadi peningkatan massa sampel, dimana hingga saat ini belum ada penjelasan mengenai hal tersebut.

Berdasarkan hasil pengujian DSC/TGA di atas dapat diketahui bahwa untuk temperatur kalsinasi 600°C dan 800°C terdapat puncak eksotermik pada temperatur sekitar $\sim 800^{\circ}\text{C}$, hal ini mengindikasikan bahwa pada temperatur $\sim 800^{\circ}\text{C}$ terjadi transformasi fase dari anatase atau brookite menjadi fase rutile.

4.3 Hasil dan Analisa Pengujian SEM

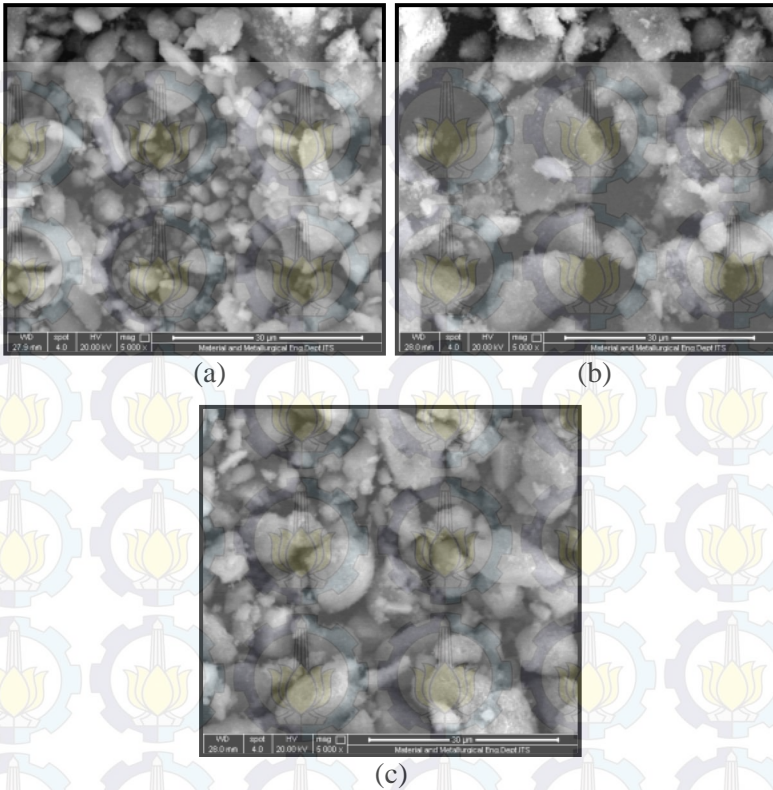
Berdasarkan hasil pengujian SEM dapat diketahui morfologi serbuk TiO_2 serta dapat dianalisa dispersitasnya. Gambar 4.11.

sampai 4.13. merupakan hasil SEM dari serbuk TiO_2 hasil sintesis.



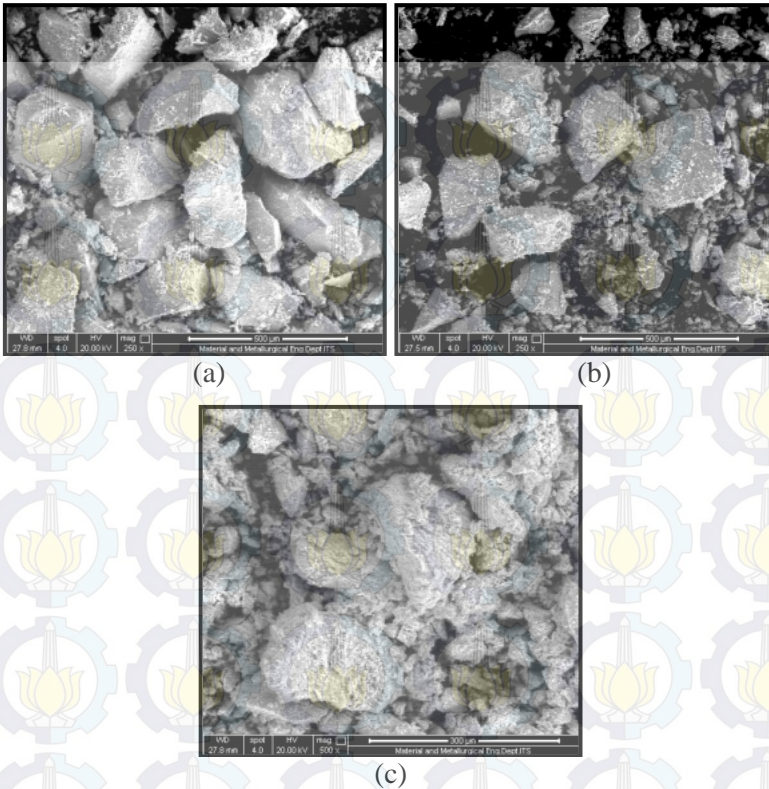
Gambar 4.11. Hasil karakterisasi SEM pada temperatur kalsinasi 600°C dengan variasi fraksi penambahan NaCl (a) 0,83 (b) 0,91 (c) 0,94.

Pada temperatur kalsinasi 600°C untuk variasi penambahan fraksi NaCl tidak begitu mempengaruhi morfologi TiO_2 , hal ini terlihat dari ketiga gambar di atas yang memiliki morfologi hampir sama serta mulai terjadi aglomerasi di beberapa titik. Secara visual terlihat bahwa distribusi ukuran partikel sampel termasuk dalam kategori polydispers.



Gambar 4.12. Hasil karakterisasi SEM pada temperatur kalsinasi 800°C dengan variasi fraksi penambahan NaCl (a) 0,83 (b) 0,91 (c) 0,94.

Untuk temperatur kalsinasi 800°C, variasi penambahan fraksi NaCl juga tidak terlalu mempengaruhi morfologi TiO₂. Akan tetapi pada temperatur ini aglomerasi yang terjadi semakin besar dan distribusi ukuran partikelnya secara visual juga dapat dikatakan termasuk polydispers.



Gambar 4.13. Hasil karakterisasi SEM pada temperatur kalsinasi 1000°C dengan variasi fraksi penambahan NaCl (a) 0,83 (b) 0,91 (c) 0,94.

Sedangkan untuk temperatur kalsinasi 1000°C, aglomerasi yang terjadi semakin besar hingga mencapai diameter ratusan μm . Pada temperatur kalsinasi ini morfologi TiO_2 yang terbentuk juga hampir sama untuk ketiga variasi penambahan fraksi NaCl serta distribusi ukuran partikelnya secara visual termasuk *polydispers*.

Untuk mengetahui tingkat dispersitas sampel secara kuantitatif, dilakukan analisa hasil karakterisasi SEM menggunakan software ImageJ kemudian dengan menggunakan

persamaan (3.8) diperoleh nilai PDI (*Polydispersity Index*) sebagai berikut.

Tabel 4.2. Hasil Perhitungan Nilai PDI (*Polydispersity Index*)

Temp. Kalsinasi (°C)	Fraksi NaCl	PDI
600	0.83	0.564
	0.91	0.736
	0.94	0.893
800	0.83	1.034
	0.91	0.980
	0.94	0.664
1000	0.83	0,192
	0.91	1.456
	0.94	1.920

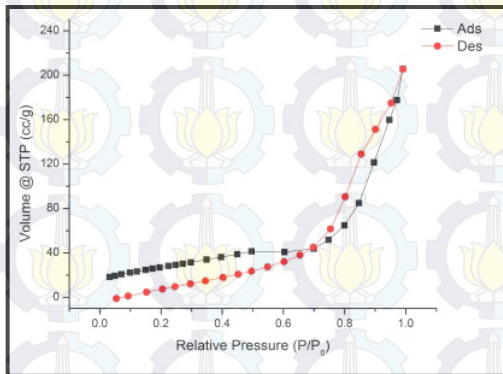
Berdasarkan perhitungan di atas, dapat diketahui bahwa semua sampel termasuk polydispers. Hal ini sesuai dengan hasil SEM yang secara visual terlihat bahwa ukuran partikel sampel memiliki distribusi ukuran yang tidak merata.

4.4 Hasil dan Analisa Pengujian BET

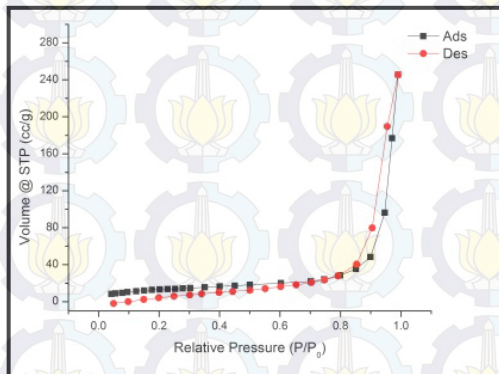
Hasil pengujian BET berupa grafik volume gas N₂ pada keadaan STP terhadap tekanan relatif pada saat adsorpsi dan desorpsi. Dengan melakukan pengujian BET dapat diketahui nilai luas permukaan, volume pori dan diameter pori.

Berdasarkan grafik pada Gambar 4.14, dapat dibandingkan pola adsorpsi dan desorpsi untuk sampel dengan dan tanpa penambahan fraksi NaCl. Untuk sampel yang dikalsinasi pada temperatur 600°C, keduanya baik dengan atau tanpa penambahan NaCl memiliki pola adsorpsi isoterm dengan hysteresis. Pola ini mirip dengan klasifikasi adsorpsi isoterm IUPAC tipe V dengan

pola hysteresis H3, dimana tipe ini merupakan karakteristik adsorben mesopori dengan afinitas antara adsorbat dan adsorben yang lemah serta tidak menunjukkan batas adsorpsi pada p/p° tinggi, dapat diamati dengan *aggregate plate* seperti partikel yang memberikan celah berbentuk pori-pori. Hal ini sesuai dengan hasil karakterisasi yang dilakukan, dimana nilai diameter pori keduanya 9,685 nm dan 18,066 nm (antara 2-50 nm) sehingga termasuk dalam kategori mesopori.

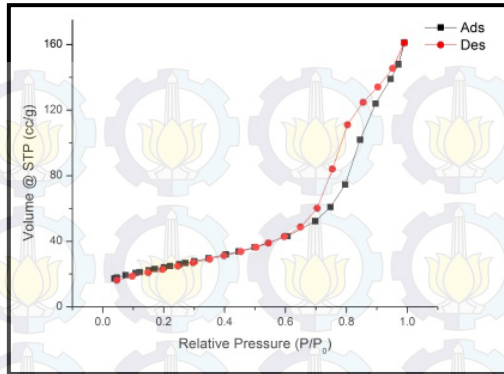


(a)

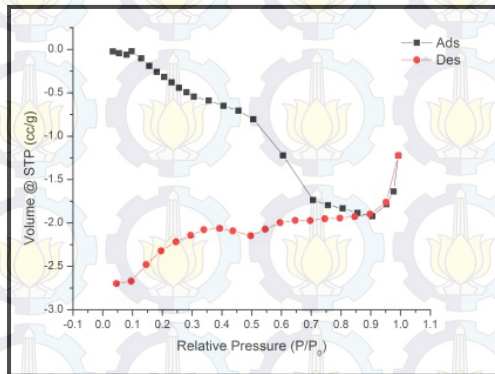


(b)

Gambar 4.14. Hasil uji BET pada temperatur kalsinasi 600°C (a) tanpa penambahan fraksi NaCl, (b) dengan penambahan fraksi NaCl 0,83.



(a)



(b)

Gambar 4.15. Hasil uji BET pada temperatur kalsinasi 1000°C (a) tanpa penambahan fraksi NaCl (b) dengan penambahan fraksi NaCl 0,83.

Sedangkan untuk temperatur kalsinasi 1000°C, sampel tanpa penambahan NaCl juga memiliki pola pola adsorpsi isoterm dengan hysteresis (tipe V dan H3) dan termasuk adsorben mesopori dengan diameter pori 6,486 nm. Akan tetapi untuk sampel dengan penambahan fraksi NaCl memiliki pola yang tidak beraturan dan tidak termasuk dalam salah satu klasifikasi adsorpsi isoterm IUPAC. Dimana nilai absorbansi yang tercatat bernilai

minus, hal ini karena gas yang digunakan memungkinkan terjadinya dekomposisi senyawa pada sampel

Tabel 4.3. Data Hasil Pengujian BET

Temp. (°C)	Fraksi NaCl	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)
600	0	100,323	0,350	9,685
	5	45,809	0,396	18,066
1000	0	25,497	0,101	6,486
	5	-	-	-

Secara umum penambahan NaCl akan meningkatkan ukuran partikel seiring dengan berkurangnya luas permukaan. Akan tetapi diameter dan volume pori yang terbentuk juga semakin besar.

4.5 Pembahasan

Petumbuhan TiO₂ rutile tidak hanya dipengaruhi oleh temperatur kalsinasi, waktu tahan, dan pH larutan, tetapi juga dipengaruhi [Cl⁻] dalam larutan. Penambahan fraksi NaCl pada sintesis TiO₂ dengan metode *co-precipitation* menyebabkan [Cl⁻] meningkat akan tetapi pH larutan masih tinggi karena menggunakan larutan ammonia. Hal ini akan mendorong pertumbuhan rutile akan tetapi menyebabkan munculnya perpaduan ketiga fase natural TiO₂ (Gambar 4.1. sampai 4.3.) yaitu anatase, rutile, dan brookite (Paola, dkk., 2007). Selain itu, pada hasil karakterisasi XRD juga ditemukan puncak Ti₃O₅ yang merupakan hasil oksidasi dari anatase, rutile, ataupun keduanya pada kondisi tertentu (Murray dan Wriedt, 1987). Hal ini menunjukkan bahwa, penambahan fraksi NaCl menyebabkan TiO₂ lebih mudah teroksidasi.

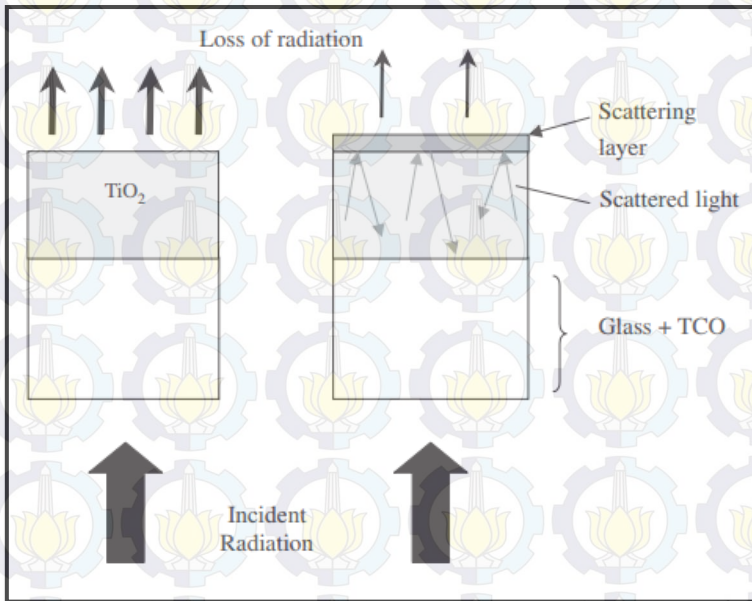
Berdasarkan hasil analisa karakterisasi XRD dan SEM, pengaruh penambahan fraksi NaCl terhadap morfologi nanopartikel TiO₂ dan fraksi rutile yang terbentuk tidak terlalu signifikan. Hal ini dikarenakan sintesis menggunakan metode *co-*

precipitation terjadi pada suasana basa. Sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Widaryanti (2010), dimana penambahan fraksi NaCl dapat mendorong terbentuknya rutil hingga ~0.99 akan tetapi ukuran partikel yang terbentuk sangat kecil yaitu ~15 nm. Pada tahun 2009, Bai dkk juga melakukan penelitian mengenai pengaruh pH terhadap pertumbuhan TiO_2 dalam larutan NaCl. Dimana semakin tinggi nilai pH larutan, ukuran partikel yang dihasilkan semakin kecil dan fraksi rutil yang terbentuk semakin kecil hingga pada pH=13 fase TiO_2 yang terbentuk murni anatase dengan diameter ~15 nm. Pada karakterisasi SEM untuk variasi NaCl pada temperatur kalsinasi yang sama tidak terjadi perubahan bentuk yang signifikan, akan tetapi semakin tinggi temperatur kalsinasi secara visual terlihat bahwa aglomerasi yang terjadi semakin tinggi. Selain itu, pada karakterisasi BET (Gambar 4.14. dan 4.15.) serta penelitian yang dilakukan oleh Putri (2014) juga menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur kalsinasi luas permukaan partikel yang terukur juga semakin kecil.

Hasil analisa karakterisasi DSC/TGA menunjukkan bahwa transformasi TiO_2 dari anatase atau brookite menjadi rutil terjadi pada temperatur ~800°C. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Paola, dkk bahwa transformasi menjadi rutil terjadi pada temperatur 815°C sampai 845°C (Paola, dkk., 2007).

Adapun aplikasi dari TiO_2 rutil dapat digunakan sebagai *scattering layer* pada DSSC (Huang, dkk., 2010; Hore, dkk., 2006). Dimana sebagian besar jenis pewarna (*dye*) hanya aktif pada daerah panjang gelombang tertentu. Sedangkan penggunaan partikel TiO_2 berukuran nanometer sebagai elektroda kerja memiliki hamburan cahaya tampak yang sangat lemah (sebagian besar berupa hamburan Rayleigh), mengakibatkan sebagian besar cahaya yang memancar di atas DSSC ditransmisikan melewati lapisan TiO_2 tanpa bereaksi dengan sensitizer (Gambar 4.16.). *Scattering layer* terdiri dari beberapa jenis, antara lain *centers* dan *upper scattering layer* (Huang, dkk., 2010). *Scattering layer* efektif digunakan untuk meningkatkan *light harvesting* sehingga dapat meningkatkan efisiensi sel surya. Beberapa penelitian yang

menggunakan *scattering layer* dapat meningkatkan efisiensi DSSC dari 7,87% menjadi 8,84% (Huang, dkk., 2010) bahkan dari 3,8% menjadi 6,8% (Hore, dkk., 2005). Akan tetapi, penggunaan ukuran partikel besar dengan luas permukaan yang sempit sebagai *scattering center* akan mengurangi jumlah pewarna yang dapat diserap oleh elektroda kerja. Oleh karena itu, penggunaan *upper scattering layer* lebih menguntungkan untuk meningkatkan *light harvesting* (Huang, dkk., 2010).



Gambar 4.16. Penangkapan cahaya ke dalam DSSC karena *scattering layer* (Hore, dkk., 2005).

Penggunaan *upper scattering layer* seperti pada Gambar 4.16. bertujuan untuk memastikan ada cukup cahaya yang terperangkap ke dalam piranti DSSC. Apabila tidak ada *scattering layer* maka radiasi yang hilang akan semakin banyak. Ketika menggunakan *scattering layer* cahaya akan terhambur balik ke lapisan aktif dan secara simultan sebagian cahaya melewati *upper*

scattering layer yang juga berperan sebagai *scattering center*. *Scattering layer* tidak dapat memproduksi arus foto, akan tetapi meningkatkan panjang difusi elektrolit ketika cahaya yang dihamburkan meningkat (Huang, dkk., 2010).

Efek *scattering* yang kuat sebagian besar tergantung pada ukuran partikel dan perubahan indeks bias antara lapisan aktif dan *scattering layer* (Hore, dkk., 2005). *Scattering Mie* dapat terjadi ketika ukuran partikel sebanding dengan panjang gelombang cahaya yang masuk (Xu, dkk., 2012). Dimana efisiensi dari *back scattering*nya dapat merepresentasikan peningkatan penyerapan cahaya karena lebih banyak cahaya yang terperangkap ke dalam DSSC, dan akan semakin meningkat dengan indeks bias yang lebih tinggi. Dimana TiO_2 rutil memiliki indeks bias yang lebih tinggi dari pada TiO_2 anatase yaitu sebesar 2,8, sedangkan anatase memiliki indeks bias 2,1. *Backward scattering* pada penampang melintang dapat dinyatakan dalam persamaan di bawah ini (Hore, dkk., 2005).

$$\sigma_b := (1 - \zeta) \cdot \sigma_s$$

Dimana:

σ_b = *backward scattering*

ζ = rasio *forward scattering*

σ_s = *Mie scattering* pada penampang melintang

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Hore, dkk., koefisien *back scattering* per volume sebanding dengan ukuran partikel. Partikel dengan jari-jari 5-20 nm dinyatakan tidak efisien. Sedangkan ukuran yang efektif digunakan sebagai *back scatterer* adalah partikel yang memiliki jari-jari 50-700 nm (ukuran partikel 100 nm – 1,4 μm). Oleh karena itu, untuk pengembangan teknologi DSSC diperlukan ukuran partikel rutil sekitar 100 nm – 1,4 μm . Dari penelitian ini ukuran partikel rutil yang memenuhi kriteria tersebut diperoleh pada kondisi fraksi NaCl 0,83 dengan temperatur kalsinasi 1000°C. Namun demikian, pada kondisi tersebut baru diperoleh 87% rutil.



BAB V

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengujian, analisa, dan pembahasan yang telah dilakukan, maka kesimpulan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Penambahan NaCl diikuti dengan penambahan ammonia secara langsung dapat mendorong pertumbuhan dan meningkatkan ukuran partikel rutile pada temperatur kalsinasi dibawah 1000°C . Sedangkan penambahan NaCl dengan pemanasan awal pada temperatur 400°C selama 5 jam sebelum penambahan ammonia dapat mendorong pertumbuhan rutile, akan tetapi ukuran partikel yang dihasilkan sangat kecil ~ 15 nm.
- Ukuran diameter dan fraksi rutile maksimum diperoleh pada fraksi NaCl 0,83 pada temperatur kalsinasi 1000°C dengan ukuran partikel 96,72 nm dengan fraksi rutile sebanyak 0,87.
- Fraksi penambahan NaCl yang paling optimum diperoleh pada fraksi NaCl 0,91 dengan energi aktivasi sebesar 9,20 kJ/mol.



“Halaman ini memang dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

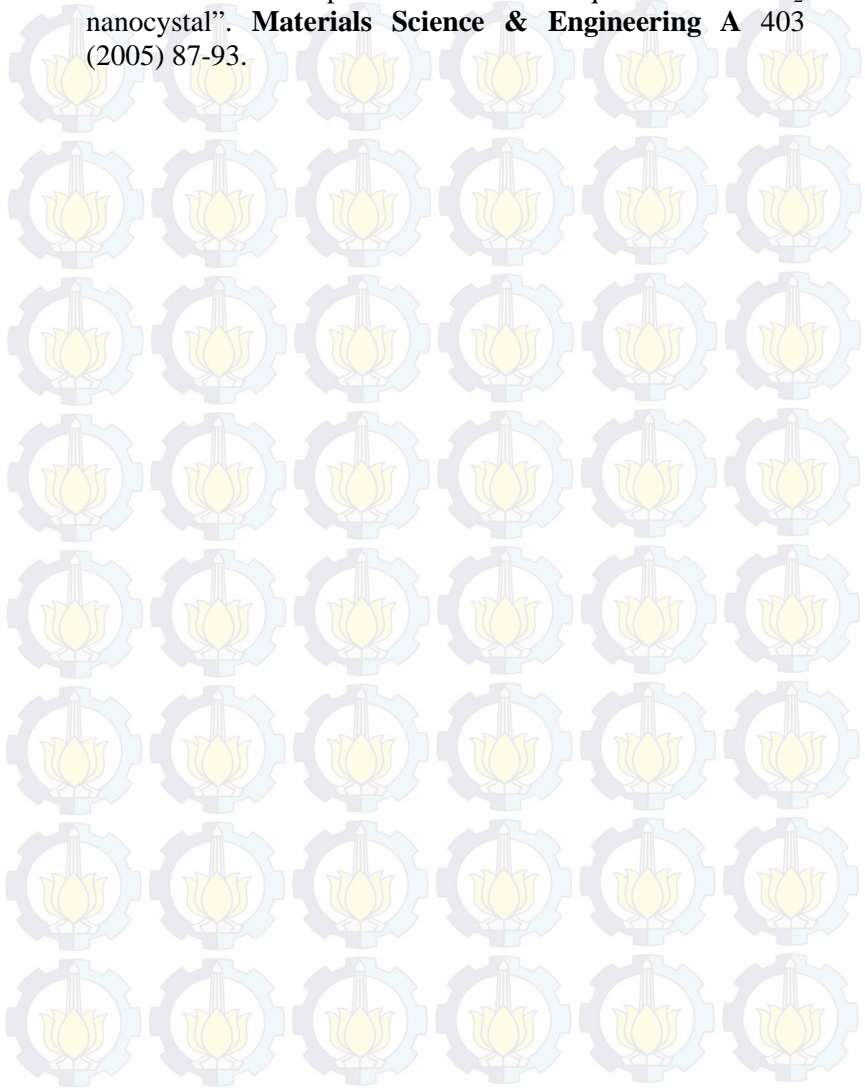
- Attar, A. S., Ghamsari, M. S., Hajiesmaeilbaigi, F., Mirdamadi, S., Katagiri, K., and Koumoto, K. 2008. "Synthesis and characterization of anatase and rutile TiO₂ nanorods by template-assisted method". **J Mater Sci** (2008) 43: 5924-5929.
- Bai, X., Xie, B., Pan, N., Wang, X. and Wang, H. 2007. "Novel three-dimensional dandelion-like TiO₂ structure with high photocatalytic activity". **Journal of Solid State Chemistry** 181 (2008) 450-456.
- Byrappa, K. and Adschiri, T. 2007. "Hydrothermal technology for nanotechnology". **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials** 53 (2007) 117-166.
- Diebold, Ulrike. 2002. "The surface science of titanium dioxide". **Surface Science Reports** 48 (2003) 53-229.
- Dinnebier, Robert E. & Friese, K. "Modern XRD Methods in Mineralogy".
- Dong, L., Cheng, K., Weng, W., Song, C., Du, P., Shen, G., and Han, G. 2011. "Hydrothermal growth of rutile TiO₂ nanorod film on titanium substrates". **Thin Solid Film** 519 (2011) 4634-4640.
- Grätzel, Michael. 2003. "Dye-sensitized solar cells". **Journal of Photochemistry and Photobiology** 4 (2003) 145-153.
- Green, Martin A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., and Dunlop, Ewan D. 2013. "Solar cell efficiency tables (version 41)". **Progress in Photovoltaics: Research and Application** 2013; 21:1-11.
- Hore, S., Nitz, P., Vetter, C., Prahl, C., Niggemann, M., and Kern, R. 2005. "Scattering spherical voids in nanocrystalline TiO₂-enhancement of efficiency in dye-sensitized solar cells". **Chem. Commun.**, 2005, 2011-2013
- Hore, S., Vetter, C., Kern, R., Smit, H., and Hinsch, A. 2005. "Influence of scattering layer on efficiency of dye-sensitized solar cells". **Solar Energy Materials & Solar Cells** 90 (2006) 1176-1188.

- Hosono, E., Fujihara, S., Kakiuchi, K., and Imai, H. 2004. "Growth of Submicrometer-Scale Rectangular Parallelepiped Rutile TiO_2 Films in Aqueous TiCl_3 Solutions under Hydrothermal Conditions". **J. AM. CHEM. SOC.** 2004, 126, 7790-7791.
- Huang, F., Chen, D., Zhang, X. L., Caruso, R. A., and Cheng, Y. B. 2010. "Dual-Function Scattering Layer of Submicrometer-Sized Mesoporous TiO_2 Beads for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells". *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 1301-1305
- Landmann, M., Rauls, E., and Schmidt, W. G. 2012. "The electronic structure and optical response of rutile, anatase, and brookite TiO_2 ". **J. Phys.: Condens. Matter** 24 (2012)195503 (6pp)
- Lövestam, G., Rauscher, H., Roebben, G., Klüttgen, Birgit S., Gibson, N., Putaud, Jean-P., and Stamm, H. 2010. "Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes". **JRC Reference Report.**
- Mehranpour, H., Askari, M., and Ghamsari, M. S. 2011. "Nucleation and Growth of TiO_2 Nanoparticle". **Nanomaterials.**
- Murray, J. L. and Wriedt, H. A. 1987. "The O-Ti (Oxygen-Titanium) System". **Bulletin of Alloy Phase Diagrams** Vol. 8 No. 2 1987.
- O'Regan, B., and Grätzel, M. 1991. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 film". **Letter to Nature**, Vol 353. 24 October 1991.
- Oskam, G., and Poot, Felipe de J. P. 2006. "Synthesis of ZnO and TiO_2 nanoparticle". **J. Sol-Gel Sci Techn** (2006) 37: 157-160.
- Paola, Agatino D., Cufalo, G., Addamo, M., Bellardita, M., Campostrini, R., Ischia, M., Ceccato, R., and Palmisano, L. 2007. "Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 (brookite, rutile, brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl_4 in aqueous chloride solution".

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 317 (2008) 366-376.

- Parera, S., Zelenski, N., and Gillan, Edward G. 2006. "Synthesis of Nanocrystalline TiO_2 and Reduced Titanium Oxides via Rapid and Exothermic Metathesis Reactions". **Chem. Mater.** 2006, 18, 2381-2388.
- Pottier, A., Chanéac, C., Tronc, E., Mazerolles, L., and Jolivet, Jean_P. 2001. "Synthesis of brookite TiO_2 nanoparticles by thermolysis of strongly aqueous media". **J. Mater. Chem.**, 11, 1116-1121.
- Putri, I. E. 2014. "Studi Kinetika Pertumbuhan Nanopartikel TiO_2 dan Transformasi Anatase-Rutile Dari Larutan TiCl_3 Dengan Menggunakan Metode Kopresipitasi.
- Rui, Y., Li, Y., Zhang, Q., and Wang, H. 2012. "Facile sythesis of rutile TiO_2 nanorod microspheres for enhancing light-harvesting of dye-sensitized solar cells". **CrystEngComm.** 2013,15, 1651.
- Wei, J., Yao, J., Zhang, X., and Zhu, W. 2007. "Hydrothermal growth of titania nanostructures with tunable phase and shape". **Material Letters** 61 (2007) 4610-4613.
- Wen, T., Gao, J., and Shen, J. 2001. "Preparation and characterization of TiO_2 thin films by the sol-gel process". **Journal of Materials Science** 36 (2001) 5923-5926.
- Widaryanti, H. N. 2010. "Pembentukan Nanopartikel TiO_2 Fase Anatase dan Rutile dengan Metode Bervariasi".
- Yu, I. G., Kim, Y. J., Kim, H. J., Lee, C., and Lee, W. I. 2010. "Size-dependent light-scattering effect of nanoporous TiO_2 spheres in dye-sensitized solar cells". **J. Mater. Chem.**, 2011, 21, 532-538.
- Zhang, H., and Banfield, Jillian F. 1999. "New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles". **American Mineralogist**, Volume 84, pages 528-535, 1999.
- Zhao, B., Chen, F., Huang, Q., and Zhang, J. 2009. "Brookite TiO_2 nanoflower". **Chem. Commun.**, 2009, 5115-5117.

Zhu, Ke-R., Zhang, Ming-S., Hong, Jian-M., and Yin, Z. 2005.
“Size effect on phase transition sequence of TiO_2
nanocrystal”. **Materials Science & Engineering A** 403
(2005) 87-93.



LAMPIRAN A (JCPDS 00-021-1272)

TiO₂ Fase Anatase

Name and formula

Reference code:	00-021-1272
Mineral name:	Anatase, syn
Compound name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	3.7852
b (Å):	3.7852
c (Å):	9.5139
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.89
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	136.31
Z:	4.00
RIR:	3.30

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic
	Common Phase
	Educational pattern
	Excipient
	Forensic
	Inorganic
	Mineral
	NBS pattern
	Pharmaceutical
	Pigment/Dye

Quality:

Star (S)

Comments

Color:

Colorless

Creation Date:

1/1/1970

Modification Date:

1/11/2011

Additional Patterns:

See PDF 01-071-1166.

Validated by calculated pattern

Color:

Colorless

General Comments:

Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns

Polymorphism/Phase Transition:

Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C

Sample Source or Locality:

Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA

Temperature of Data Collection:

Pattern taken at 298 K

Unit Cell Data Source:

Powder Diffraction.

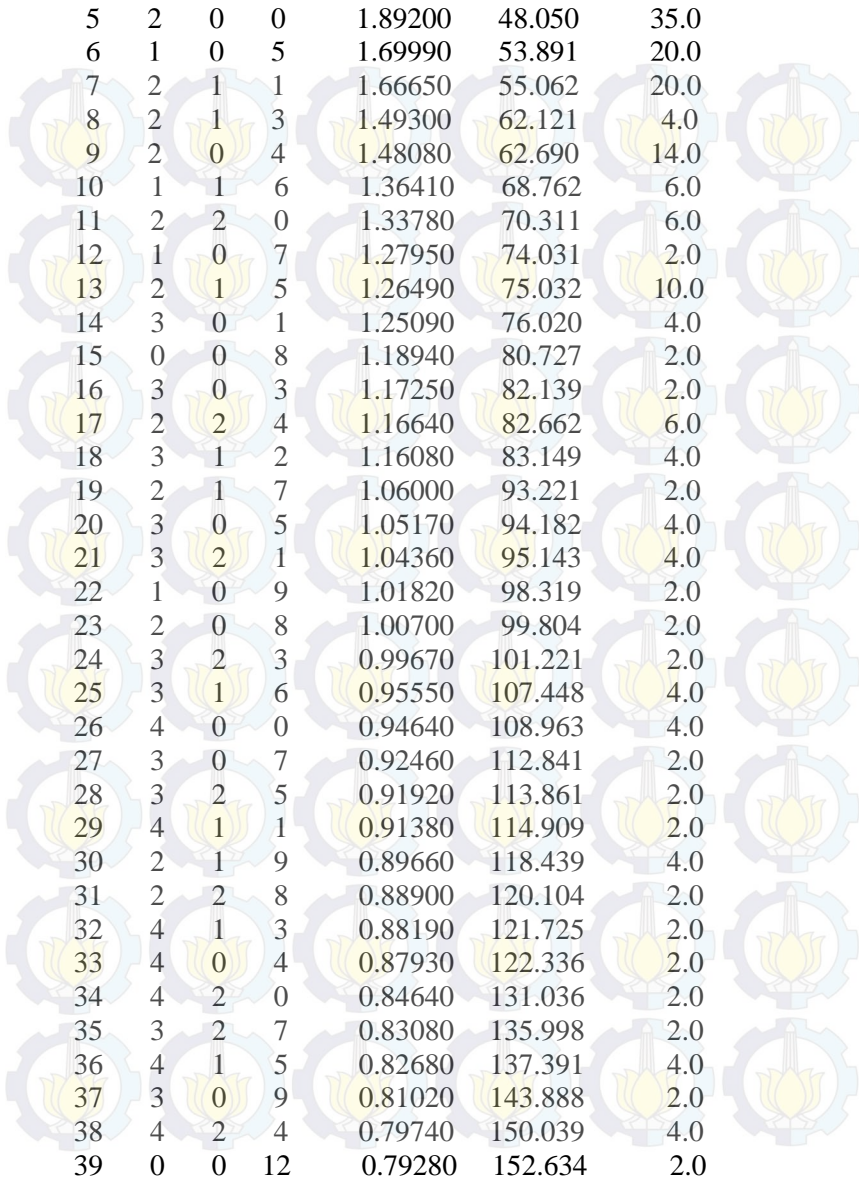
References

Primary reference:

Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25, 7, 82, (1969)

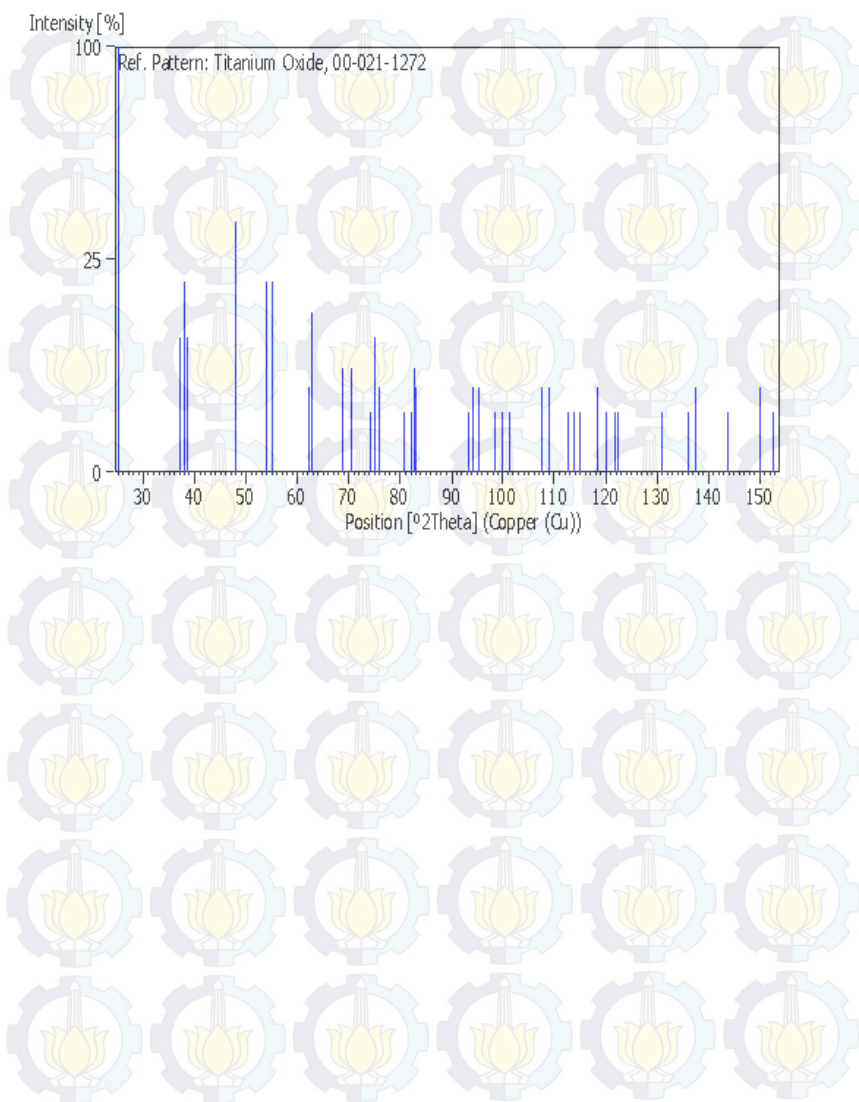
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3.52000	25.281	100.0
2	1	0	3	2.43100	36.947	10.0
3	0	0	4	2.37800	37.801	20.0
4	1	1	2	2.33200	38.576	10.0



5	2	0	0	1.89200	48.050	35.0
6	1	0	5	1.69990	53.891	20.0
7	2	1	1	1.66650	55.062	20.0
8	2	1	3	1.49300	62.121	4.0
9	2	0	4	1.48080	62.690	14.0
10	1	1	6	1.36410	68.762	6.0
11	2	2	0	1.33780	70.311	6.0
12	1	0	7	1.27950	74.031	2.0
13	2	1	5	1.26490	75.032	10.0
14	3	0	1	1.25090	76.020	4.0
15	0	0	8	1.18940	80.727	2.0
16	3	0	3	1.17250	82.139	2.0
17	2	2	4	1.16640	82.662	6.0
18	3	1	2	1.16080	83.149	4.0
19	2	1	7	1.06000	93.221	2.0
20	3	0	5	1.05170	94.182	4.0
21	3	2	1	1.04360	95.143	4.0
22	1	0	9	1.01820	98.319	2.0
23	2	0	8	1.00700	99.804	2.0
24	3	2	3	0.99670	101.221	2.0
25	3	1	6	0.95550	107.448	4.0
26	4	0	0	0.94640	108.963	4.0
27	3	0	7	0.92460	112.841	2.0
28	3	2	5	0.91920	113.861	2.0
29	4	1	1	0.91380	114.909	2.0
30	2	1	9	0.89660	118.439	4.0
31	2	2	8	0.88900	120.104	2.0
32	4	1	3	0.88190	121.725	2.0
33	4	0	4	0.87930	122.336	2.0
34	4	2	0	0.84640	131.036	2.0
35	3	2	7	0.83080	135.998	2.0
36	4	1	5	0.82680	137.391	4.0
37	3	0	9	0.81020	143.888	2.0
38	4	2	4	0.79740	150.039	4.0
39	0	0	12	0.79280	152.634	2.0

Stick Pattern



LAMPIRAN B (JCPDS 00-021-1276)

TiO₂ Fase Rutile

Name and formula

Reference code:	00-021-1276
Mineral name:	Rutile, syn
Compound name:	Titanium Oxide
Common name:	titania
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P4 ₂ /mmn
Space group number:	136
a (Å):	4.5933
b (Å):	4.5933
c (Å):	2.9592
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	4.25
Measured density (g/cm ³):	4.23
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	62.43
Z:	2.00
RIR:	3.40

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic
	Common Phase
	Educational pattern
	Excipient
	Forensic
	Inorganic
	Mineral
	NBS pattern

Pharmaceutical

Pigment/Dye

Star (S)

Quality:

Comments

Color:

White

Creation Date:

1/1/1970

Modification Date:

1/11/2011

Additional Patterns:

Validated by calculated pattern

Analysis:

No impurity over 0.001%

Color:

White

General Comments:

Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. Naturally occurring material may be reddish brown

Optical Data Specimen location:

Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555

Polymorphism/Phase Transition:

Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C

Reflectance:

Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3, Disp.=Std. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Temperature of

Data Collection: Pattern taken at
298 K. Vickers Hardness
Number: VHN100=1132-1187.
Unit Cell Data Source: Powder
Diffraction.

References

Primary reference:

*Natl. Bur. Stand. (U. S.)
Monogr. 25, 7, 83, (1969)*

Optical data:

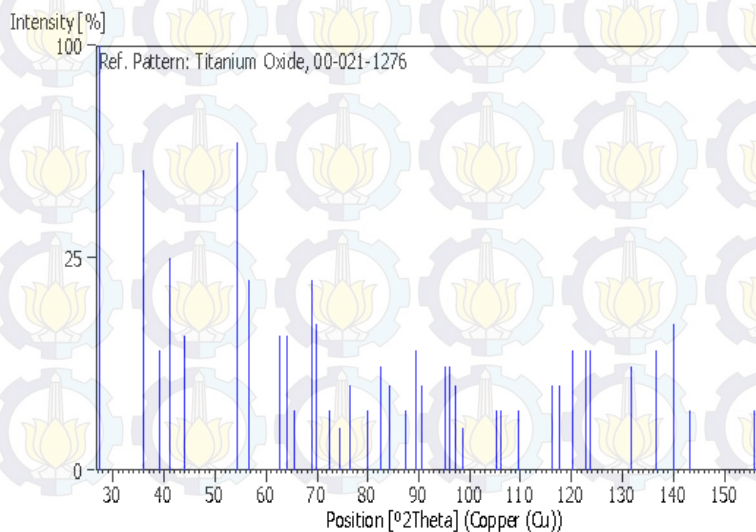
*Dana's System of Mineralogy,
7th Ed., I, 575*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.24700	27.447	100.0
2	1	0	1	2.48700	36.086	50.0
3	2	0	0	2.29700	39.188	8.0
4	1	1	1	2.18800	41.226	25.0
5	2	1	0	2.05400	44.052	10.0
6	2	1	1	1.68740	54.323	60.0
7	2	2	0	1.62370	56.642	20.0
8	0	0	2	1.47970	62.742	10.0
9	3	1	0	1.45280	64.040	10.0
10	2	2	1	1.42430	65.480	2.0
11	3	0	1	1.35980	69.010	20.0
12	1	1	2	1.34650	69.790	12.0
13	3	1	1	1.30410	72.410	2.0
14	3	2	0	1.27390	74.411	1.0
15	2	0	2	1.24410	76.510	4.0
16	2	1	2	1.20060	79.822	2.0
17	3	2	1	1.17020	82.335	6.0
18	4	0	0	1.14830	84.260	4.0
19	4	1	0	1.11430	87.464	2.0
20	2	2	2	1.09360	89.557	8.0
21	3	3	0	1.08270	90.708	4.0

22	4	1	1	1.04250	95.275	6.0
23	3	1	2	1.03640	96.017	6.0
24	4	2	0	1.02710	97.177	4.0
25	3	3	1	1.01670	98.514	1.0
26	4	2	1	0.97030	105.099	2.0
27	1	0	3	0.96440	106.019	2.0
28	1	1	3	0.94380	109.406	2.0
29	4	0	2	0.90720	116.227	4.0
30	5	1	0	0.90090	117.527	4.0
31	2	1	3	0.88920	120.059	8.0
32	4	3	1	0.87740	122.788	8.0
33	3	3	2	0.87380	123.660	8.0
34	4	2	2	0.84370	131.847	6.0
35	3	0	3	0.82920	136.549	8.0
36	5	2	1	0.81960	140.052	12.0
37	4	4	0	0.81200	143.116	2.0
38	5	3	0	0.78770	155.870	2.0

Stick Pattern



LAMPIRAN C (JCPDS 00-029-1360)

TiO₂ Fase Brookite

Name and formula

Reference code:	00-029-1360
Mineral name:	Brookite
Compound name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pcab
Space group number:	61
a (Å):	5.4558
b (Å):	9.1819
c (Å):	5.1429
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	4.12
Measured density (g/cm ³):	4.14
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	257.63
Z:	8.00
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic
	Common Phase
	Educational pattern
	Excipient
	Forensic
	Inorganic
	Mineral
	NBS pattern
	Pharmaceutical

Quality:

Star (S)

Comments

Color:

Black

Creation Date:

1/1/1970

Modification Date:

1/11/2011

Additional Patterns:

To replace 00-016-0617 and
validated by calculated pattern.
See PDF 01-076-1934

Analysis:

Spectrographic analysis:
0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of
Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg.
Niobian brookite from
Mozambique (Chemical
analysis (wt.%): "Ti O₂" 80.7,
"Nb₂ O₅" 14.1, FeO 5.53);
Carvalho et al., Rev. Cien. Geol.
Ser. A, 7 61 (1974) reports an
identical pattern. Color: Black.
General Comments: Intensities
verified by calculated pattern.
Sample Source or Locality:
Specimen from Magnet Cove,
Arkansas, USA (USNM 97661).
Temperature of Data Collection:
Pattern taken at 298 K. Unit Cell
Data Source: Powder
Diffraction.

References

Primary reference:

*Natl. Bur. Stand. (U. S.)
Monogr. 25, 3, 57, (1964)*

Optical data:

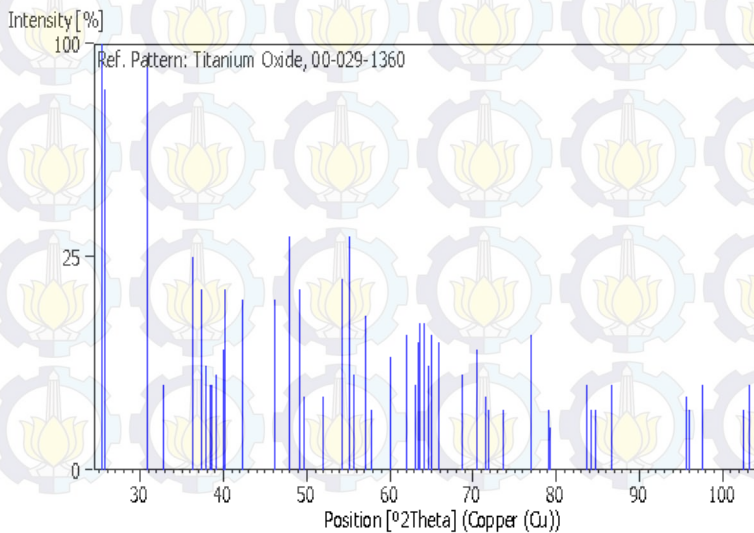
*Dana's System of Mineralogy,
7th Ed., I, 588, (1944)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	2	0	3.51200	25.340	100.0
2	1	1	1	3.46500	25.689	80.0
3	1	2	1	2.90000	30.808	90.0
4	2	0	0	2.72900	32.791	4.0
5	0	1	2	2.47600	36.252	25.0
6	2	0	1	2.40900	37.297	18.0
7	1	3	1	2.37000	37.934	6.0
8	2	2	0	2.34400	38.371	4.0
9	2	1	1	2.33200	38.576	4.0
10	0	4	0	2.29600	39.205	5.0
11	1	1	2	2.25400	39.967	8.0
12	0	2	2	2.24400	40.153	18.0
13	2	2	1	2.13300	42.340	16.0
14	0	3	2	1.96850	46.072	16.0
15	2	3	1	1.89340	48.012	30.0
16	1	3	2	1.85140	49.173	18.0
17	2	1	2	1.83320	49.694	3.0
18	2	4	0	1.75680	52.012	3.0
19	3	2	0	1.69080	54.205	20.0
20	2	4	1	1.66170	55.234	30.0
21	1	5	1	1.64860	55.711	5.0
22	1	1	3	1.60980	57.176	13.0
23	2	3	2	1.59680	57.685	2.0
24	1	2	3	1.54080	59.991	7.0
25	0	5	2	1.49420	62.065	10.0
26	1	6	0	1.47290	63.065	4.0
27	3	1	2	1.46560	63.416	9.0
28	2	5	1	1.46090	63.643	12.0
29	2	0	3	1.45150	64.104	12.0
30	1	3	3	1.44150	64.603	6.0
31	2	1	3	1.43360	65.003	10.0
32	1	6	1	1.41670	65.876	9.0
33	4	0	0	1.36400	68.768	5.0
34	3	3	2	1.33580	70.432	8.0

35	4	0	1	1.31860	71.490	3.0
36	2	3	3	1.31160	71.931	2.0
37	0	0	4	1.28520	73.648	2.0
38	0	2	4	1.23810	76.949	10.0
39	4	3	1	1.21070	79.025	2.0
40	1	2	4	1.20740	79.283	1.0
41	3	3	3	1.15520	83.643	4.0
42	0	8	0	1.14800	84.288	2.0
43	4	4	1	1.14320	84.724	2.0
44	0	4	4	1.12170	86.743	4.0
45	5	2	1	1.03990	95.590	3.0
46	4	2	3	1.03990	95.590	3.0
47	2	8	1	1.03660	95.993	2.0
48	3	2	4	1.02370	97.609	4.0
49	1	2	5	0.98730	102.559	2.0
50	3	7	2	0.98290	103.201	4.0
51	2	5	4	0.98290	103.201	4.0

Stick Pattern



LAMPIRAN D (JCPDS 00-009-0309)

Ti₃O₅ Anosovite

Name and formula

Reference code:	00-009-0309
Compound name:	Titanium Oxide
Common name:	anosovite
Empirical formula:	O ₅ Ti ₃
Chemical formula:	Ti ₃ O ₅

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Cmcm
Space group number:	63
a (Å):	3.7540
b (Å):	9.4740
c (Å):	9.7340
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	4.29
Measured density (g/cm ³):	4.19
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	346.19
Z:	4.00
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Common Phase Inorganic
Quality:	Low precision (O)

Comments

Creation Date:	1/1/1970
Modification Date:	1/11/2011
General Comments:	Synthetic material and material

from Ti-rich blast furnace slags.
Not recognized as a mineral.
(Ed.)

Reason O Quality Was Assigned: O assigned because of poor agreement between d-values and given cell

Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: Zdanov, Rusakov., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **82**, 901, (1952)

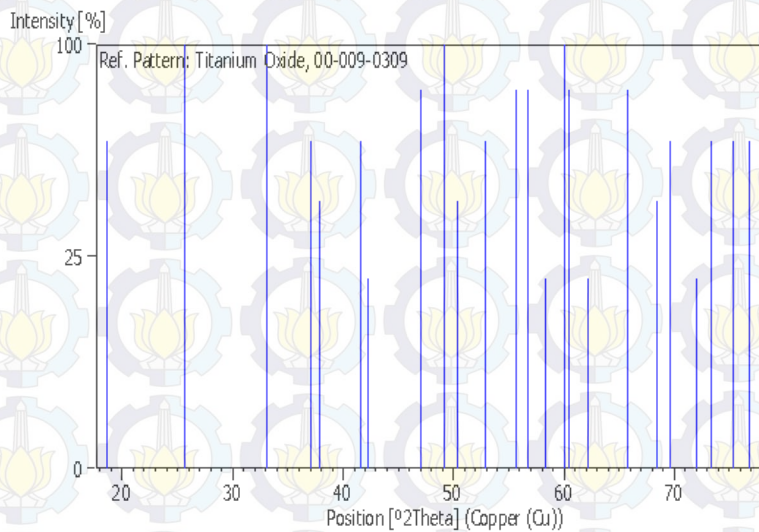
Unit cell: *Min. Abs.*, **11**, 415, (1952)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	2	0	4.78000	18.547	60.0
2	1	1	0	3.46000	25.727	100.0
3	0	2	3	2.70000	33.153	100.0
4	1	3	0	2.42000	37.121	60.0
5	0	4	0	2.37000	37.934	40.0
6	0	2	4	2.17000	41.584	60.0
7	0	4	2	2.14000	42.195	20.0
8	1	3	3	1.93000	47.046	80.0
9	-	-	-	1.85000	49.212	100.0
10	0	2	5	1.81000	50.375	40.0
11	2	2	1	1.73000	52.880	60.0
12	2	2	2	1.65000	55.660	80.0
13	0	0	6	1.62000	56.783	80.0
14	0	6	0	1.58000	58.357	20.0
15	2	2	3	1.54000	60.026	100.0
16	0	2	6	1.53000	60.459	80.0
17	2	0	4	1.49000	62.260	20.0
18	0	6	3	1.42000	65.703	80.0
19	-	-	-	1.37000	68.425	40.0
20	1	3	6	1.35000	69.583	60.0
21	-	-	-	1.31000	72.033	20.0

22	1	1	7	1.29000	73.330	60.0
23	2	4	4	1.26000	75.374	60.0
24	3	1	0	1.24000	76.809	60.0

Stick Pattern





LAMPIRAN E (IUPAC Classification of Adsorption Isotherms)

- **Classification of Adsorption Isotherms**

The majority of physisorption isotherms may be grouped into the six types shown in Figure 1. In most cases at sufficiently low surface coverage the isotherm reduces to a linear form (i.e. $n^a \propto p$), which is often referred to as the Henry's Law region (see Note h).

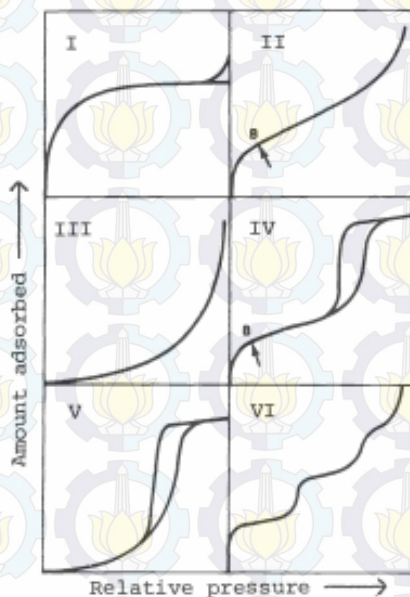


Figure 1. Types of physisorption isotherms.

The reversible *Type I* isotherm (see Note i) is concave to the p/p° axis and n^a approaches a limiting value as $p/p^\circ \rightarrow 1$. Type I isotherms are given by microporous solids having relatively small external surfaces (e.g. activated carbons, molecular sieve zeolites and certain porous oxides), the limiting uptake being governed by the accessible micropore volume rather than by the internal surface area.

The reversible *Type II* isotherm is the normal form of isotherm obtained with a non-porous or macroporous adsorbent. The Type II isotherm represents unrestricted monolayer-multilayer adsorption. Point B, the beginning of the almost linear middle section of the isotherm, is often taken to indicate the stage at which monolayer coverage is complete and multilayer adsorption about to begin.

The reversible *Type III* isotherm is convex to the p/p_0 axis over its entire range and therefore does not exhibit a Point B. Isotherms of this type are not common; the best known examples are found with water vapour adsorption on pure non-porous carbons. However, there are a number of systems (e.g. nitrogen on polyethylene) which give isotherms with gradual curvature and an indistinct Point B. In such cases, the adsorbent-adsorbate interaction is weak as compared with the adsorbate-adsorbate interactions.

Characteristic features of the *Type IV* isotherm are its hysteresis loop, which is associated with capillary condensation taking place in mesopores, and the limiting uptake over a range of high p/p_0 . The initial part of the Type IV isotherm is attributed to monolayer-multilayer adsorption since it follows the same path as the corresponding part of a Type II isotherm obtained with the given adsorbent on the same surface area of the adsorbent in a non-porous form. Type IV isotherms are given by many mesoporous industrial adsorbents.

The *Type V* isotherm is uncommon; it is related to the Type III isotherm in that the adsorbent-adsorbate interaction is weak, but is obtained with certain porous adsorbents.

The *Type VI* isotherm represents stepwise multilayer adsorption on a uniform non-porous surface. The step-height now represents the monolayer capacity for each adsorbed layer and, in the simplest case, remains nearly constant for two or three adsorbed layers. Amongst the best examples of Type VI isotherms are those obtained with argon or krypton on graphitized carbon blacks at liquid nitrogen temperature.

- **Adsorption Hysteresis**

Hysteresis appearing in the multilayer range of physisorption isotherms is usually associated with capillary condensation in mesopore structures. Such hysteresis loops may exhibit a wide variety of shapes. Two extreme types are shown as H1 (formerly Type A) and H4 in Figure 2. In the former the two branches are almost vertical and nearly parallel over an appreciable range of gas uptake, whereas in the latter they remain nearly horizontal and parallel over a wide range of p/p° . In certain respects Types H2 and H3 (formerly termed Types E and B, respectively) may be regarded as intermediate between these two extremes. A feature common to many hysteresis loops is that the steep region of the desorption branch leading to the lower closure point occurs (for a given adsorptive at a given temperature) at a relative pressure which is almost independent of the nature of the porous adsorbent (e.g. for nitrogen at its boiling point at $p/p^\circ \sim 0.42$ and for benzene at 25°C at $p/p^\circ \sim 0.28$).

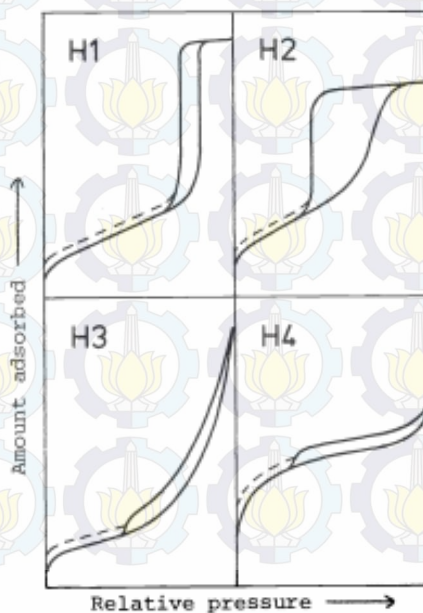


Figure 2. Types of hysteresis loops.

The shapes of hysteresis loops have often been identified with specific pore structures. Thus, *Type H1* is often associated with porous materials known, from other evidence, to consist of agglomerates or compacts of approximately uniform spheres in fairly regular array, and hence to have narrow distributions of pore size.

Some corpuscular systems (e.g. silica gels) tend to give *Type H2* loops, but in these cases the distribution of pore size and shape is not well-defined. Indeed, the *H2* loop is especially difficult to interpret: in the past it was attributed to a difference in mechanism between condensation and evaporation processes occurring in pores with narrow necks and wide bodies (often referred to as 'ink bottle' pores), but it is now recognised that this provides an over-simplified picture.

The *Type H3* loop, which does not exhibit any limiting adsorption at high p/p° , is observed with aggregates of plate-like particles giving rise to slit-shaped pores.

Similarly, the *Type H4* loop appears to be associated with narrow slit-like pores, but in this case the Type I isotherm character is indicative of microporosity.

With many systems, especially those containing micropores, low pressure hysteresis (indicated by the dashed lines in Figure 2), may be observed extending to the lowest attainable pressures. Removal of the residual adsorbed material is then possible only if the adsorbent is outgassed at higher temperatures. This phenomenon is thought to be associated with the swelling of a non-rigid porous structure or with the irreversible uptake of molecules in pores (or through pore entrances) of about the same width as that of the adsorbate molecule.

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Kabupaten Blitar pada tanggal 30 Maret 1992 dari ayah yang bernama Heru Sutrisno dan Ibu bernama Tatik Hariyani. Penulis merupakan anak sulung dari tiga bersaudara. Saat ini penulis tinggal di RT.03/RW.01 Desa Slumbung Kec. Gandusari Kab. Blitar. Pada tahun 2004, penulis menyelesaikan pendidikannya di SDN Semen 01. Kemudian pada tahun 2007, telah menyelesaikan pendidikan tingkat menengah pertama di SMPN 1 Wlingi. Tahun 2010 berhasil menyelesaikan pendidikan tingkat menengah atas di SMAN 1 Blitar dan melanjutkan studi di Jurusan Teknik Fisika FTI-ITS melalui jalur SNMPTN. Pada bulan Mei 2014 penulis telah menyelesaikan Tugas Akhir dengan judul **“PENGARUH PENAMBAHAN GARAM [NaCl] PADA PERTUMBUHAN NANOPARTIKEL TiO_2 RUTILE DARI PREKURSOR TiCl_3 ”**. Bagi pembaca yang memiliki kritik, saran, atau ingin berdiskusi lebih lanjut mengenai Tugas Akhir ini maka dapat menghubungi penulis melalui email aries.tata10@gmail.com.